
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE
RESÍDUOS DE ATRAZINA EM SOLOS E ÁGUAS NATURAIS EMPREGANDO
TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS**

LUCIANA BAGDEVE DE OLIVEIRA DOS SANTOS

Tese de Doutorado

ORIENTADOR

PROFº Dr JORGE CESAR MASINI

SÃO PAULO

2006

ÍNDICE

FIGURAS.....	7
TABELAS.....	9
ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	10
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1- INTRODUÇÃO.....	15
1.1- Breve histórico sobre uso de pesticidas.....	15
1.2- Triazinas e metabólitos.....	19
1.3- Determinação de compostos triazínicos.....	24
1.4- Técnicas voltamétricas de pulso.....	25
1.5- Isotermas de adsorção.....	28
1.5.1- Equação de Langmuir.....	30
1.5.2- Equação de Freundlich.....	31
1.5.2.1- Casos extremos para 1/n.....	32
1.6- Análise por Injeção Seqüencial (SIA).....	33
1.6.1- Aplicações da análise por injeção seqüencial para pré-tratamento e determinação de amostras utilizando vários sistemas de detecção.....	36
2- OBJETIVOS.....	40
3- PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.1- Materiais e Reagentes Utilizados.....	41

3.1.1-	Reagentes e Soluções.....	41
3.1.2-	Equipamentos e Acessórios.....	42
3.2-	Metodologia.....	44
3.2.1-	Análise voltamétrica para metodologia em modo estático	44
3.2.2-	Obtenção das curvas de adição de padrão para determinação de atrazina por voltametria de onda quadrada (SWV) em modo estático.....	45
3.2.3-	Análise cromatográfica.....	45
3.2.4-	Amostras de água.....	46
3.2.5-	Amostragem do solo.....	46
3.2.6-	Obtenção das soluções de extrato de solo em CaCl_2 , KCl , HNO_3 0,01 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,005 mol L^{-1}	47
3.2.7-	Obtenção da curva analítica em extrato de solo em CaCl_2 , KCl , HNO_3 0,01 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,005 mol L^{-1}	47
3.2.8-	Procedimento da análise voltamétrica em fluxo contínuo (CF-SWV)	51
3.2.9-	Obtenção das soluções de amostra em CaCl_2 , KCl , HNO_3 0,01 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} para construção das isotermas de adsorção e análise por SIA-SWV	52
3.2.10-	Obtenção das curvas analíticas utilizadas nos estudos de adsorção por SIA-SWV.....	53
3.2.11-	Procedimento empregado para determinação da concentração de atrazina livre nos estudos de adsorção empregando SIA-SWV.....	54

3.2.12-	Obtenção da curva analítica a partir de padrões preparados em batelada para análise de atrazina em águas naturais por SIA-SWV.....	57
3.2.13-	Obtenção da curva analítica a partir da diluição em linha de um único padrão para análise de atrazina em águas naturais.....	58
3.2.14-	Obtenção da curva de adição padrão em linha para análise de atrazina em águas naturais.....	59
3.2.15-	Estudo de adsorção de AT, DEA, DIA, AT-OH e PROP em cartucho de extração em fase sólida (SPE) C-18.....	61
3.2.16-	Tratamento de dados para as isotermas de adsorção.....	62
3.2.17-	Processo de silanização do capilar de vidro.....	62
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1-	Determinação de atrazina em águas naturais e formulação comercial empregando voltametria de onda quadrada (SWV) com eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).....	64
4.1.1-	Eletroquímica da atrazina.....	64
4.1.2-	Comparação entre as técnicas DPV X SWV.....	69
4.1.3-	Influência do pH e frequência na corrente de pico de onda quadrada.....	71
4.1.4-	Aplicação da metodologia a águas naturais e formulação de atrazina comercial.....	77
4.1.5-	Estabilidade da atrazina em amostras de água.....	80
4.1.6-	Interferência dos metabólitos da atrazina.....	81
4.1.7-	Interferência de outros herbicidas.....	84

4.2- Uso de análise em fluxo contínuo para determinação de atrazina em extrato de solo empregando voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).....	87
4.2.1- Análise da amostra de solo	88
4.2.2- Avaliação das técnicas empregadas (Amperometria X Voltametria)	89
4.2.3- Concentração de eletrólito suporte e raio da gota de mercúrio	90
4.2.4- Otimização da frequência de onda quadrada e da vazão	93
4.2.5- Curva analítica.....	97
4.2.6- Determinação de atrazina nas amostras de extrato de solo por Voltametria de Onda Quadrada associada a Fluxo Contínuo e comparação dos resultados com HPLC.....	98
4.2.7- Interferentes.....	99
4.3- Aplicação de análise por injeção seqüencial associada a voltametria de onda quadrada (SIA-SWV) para estudos de adsorção de atrazina em solos em diferentes meios CaCl_2 , KCl , HNO_3 $0,01\text{mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005\text{ mol L}^{-1}$	102
4.3.1- Otimização da frequência de onda quadrada e vazão	103
4.3.2- Curvas analíticas.....	104
4.3.3- Experimentos de adsorção.....	107
4.3.4- Avaliação do método analítico proposto (SIA-SWV)	110
4.4- Determinação de atrazina em águas naturais empregando voltametria de onda quadrada (SWV) utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) automatizada em sistema de análise por injeção seqüencial (SIA).....	111

4.4.1-	Sincronização dos procedimentos do SIA com a varredura de potencial	113
4.4.2-	Influência da vazão	114
4.4.3-	Influência da frequência de onda quadrada	115
4.4.4-	Curva analítica, Limites de Detecção, Quantificação e Repetitividade ..	116
4.4.5-	Estudo de recuperação da atrazina em amostras de águas empregando SIA-SWV.....	118
4.4.6-	Estudo de extração e pré-concentração de atrazina utilizando SPE (C-18)	120
5-	CONCLUSÕES	123
5.1-	CONCLUSÃO ITEM 4.1	123
5.2-	CONCLUSÃO ITEM 4.2	124
5.3-	CONCLUSÃO ITEM 4.3	124
5.4-	CONCLUSÃO ITEM 4.4	125
6-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
	CURRÍCULUM VITAE.....	138
	ANEXOS	143

FIGURAS

Figura 1	Biodegradação da atrazina.....	22
Figura 2	Forma de onda da voltametria de onda quadrada.....	27
Figura 3	Tipos de isotermas de adsorção.....	29
Figura 4	Esquema do sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA).....	33
Figura 5	Eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).....	44
Figura 6	Cela de fluxo acoplada ao Eletrodo de mercúrio.....	51
Figura 7	Equipamento utilizado para determinações por CF-SWV.....	52
Figura 8	Esquema do sistema SIA-SWV para diluição em linha.....	56
Figura 9	Perfil do monossegmento para obtenção da curva analítica.....	58
Figura 10	Perfil do monossegmento para o procedimento de adição de padrão.....	60
Figura 11	Voltametria cíclica a 10 mVs^{-1} para solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$	65
Figura 12	Mecanismo de redução para simazina em meio ácido.....	67
Figura 13	Influência do pH na corrente de pico e no potencial obtidos para solução de atrazina $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ a 60 Hz empregando SWV em modo estático.....	68
Figura 14	Comparação entre DPV e SWV em modo estático.....	70
Figura 15	Influência do pH e frequência na corrente de pico obtida para solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$, empregando SWV em modo estático.....	71
Figura 16	Curva analítica obtida para atrazina empregando SWV em modo estático.....	75
Figura 17	Comparação de voltamogramas de (I_D), (I_R) e (I_L), obtidos por SWV em modo estático.....	76
Figura 18	Avaliação da intensidade de ip para determinação de atrazina em águas de rios....	77
Figura 19	Estabilidade de atrazina em amostras de águas de rios.....	81
Figura 20	Principais metabólitos da atrazina.....	82
Figura 21	Avaliação da interferência dos principais metabólitos da atrazina em sua determinação.....	83

Figura 22	Avaliação da interferência do paraquat e diquat na determinação de atrazina por SWV a 10Hz.....	84
Figura 23	Determinação de atrazina na presença de paraquat e diquat empregando SWV a 400Hz.....	85
Figura 24	Curvas analíticas obtidas para atrazina por SWV a 400 Hz, na presença e na ausência de paraquat.....	86
Figura 25	Sinais de corrente obtidos em sistema de injeção em fluxo com detecção amperométrica.....	89
Figura 26	Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte para determinação de atrazina por SWV.....	92
Figura 27	Comparação de (I_D), (I_R) e (I_L) por CF-SWV.....	94
Figura 28	Influência da frequência de onda quadrada na corrente de pico da atrazina em várias vazões por CF-SWV.....	95
Figura 29	Influência da vazão em ip para atrazina na presença e na ausência de extrato de solo empregando CF-SWV.....	96
Figura 30	Curva analítica para atrazina por CF-SWV.....	98
Figura 31	Efeito da variação da vazão e da frequência empregando SIA-SWV.....	103
Figura 32	Isotermas de adsorção obtidas por SIA-SWV e por HPLC.....	108
Figura 33	Perfil do monossegmento e efeito da variação da vazão para atrazina empregando SIA-SWV a 300Hz.....	114
Figura 34	Influência da frequência de onda quadrada na corrente de pico da atrazina empregando SIA-SWV.....	116
Figura 35	Curva analítica para atrazina empregando SIA-SWV.....	117
Figura 36	Determinação do volume de breakthrough para atrazina utilizando cartucho SPE (C18).....	121

TABELAS

Tabela 1	Representação esquemática das s triazinas.....	21
Tabela 2	Esquema de preparo das amostras.....	49
Tabela 3	Esquema de preparo dos padrões em extrato de solo.....	50
Tabela 4	Volumes de amostra, padrão e solução transportadora aspirados para determinação de atrazina por adição de padrão em linha.....	60
Tabela 5	Condições de trabalho empregadas em DPV e SWV.....	69
Tabela 6	Resultados de sensibilidade, LD, LQ, e faixa linear obtidos por SWV em modo estático (pH = 1, 9).....	74
Tabela 7	Estudo de recuperação de atrazina em amostras de águas de rios e formulação comercial empregando SWV em modo estático.....	79
Tabela 8	Valores de concentração para atrazina obtidos por SWV e HPLC.....	80
Tabela 9	Resultados das análises para o solo em estudo.....	88
Tabela 10	Valores de concentração para atrazina obtidos por CF-SWV e HPLC.....	99
Tabela 11	Efeito de possíveis interferentes na corrente de pico de atrazina empregando CF-SWV.....	100
Tabela 12	Parâmetros estatísticos obtidos para as curvas analíticas por SIA-SWV em água desionizada e extrato de solo.....	106
Tabela 13	Parâmetros de Freundlich K_f and $1/n$ para adsorção de atrazina em amostras de solos tropicais obtidos por SIA-SWV and HPLC.....	109
Tabela 14	Constantes de dissociação dos grupos OH^- presentes na superfície de óxidos.....	110
Tabela 15	Estudo de recuperação de atrazina em amostras de águas de rios por SIA-SWV e SWV em modo estático.....	119
Tabela 16	Estudo de recuperação de atrazina em processo de extração em fase sólida empregando cartucho (C-18) analisados por HPLC.....	122

ABREVIACOES E SÍMBOLOS

σ	Desvio padrão da medida
σ_b	Desvio padrão do branco
2,4,5-T	cido 2,4,5-triclorofenoxiactico
2,4-D	cido 2,4-diclorofenoxiacético
A.H.	cido Húmico
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
AT-OH	2 - Hidroxi-atrazina
b	Capacidade máxima de adsorção
BR	Britton-Robinson
C	Concentração
C-18	Fase adsorvente com o grupo octadecilsilano
C_e	Concentração do analito livre no equilíbrio
CF-SWV	Continuous Flow-Square Wave Voltammetry
CG	Cromatografia a Gás
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DDT	Diclorodifeniltricloreto
DEA	Desetilatrazina
DEDIA	Didesalquilatrazina
DIA	Desisopropilatrazina
DME	Drop Mercury Electrode
DPV	Differential Pulse Voltammetry
EPA	Environmental Protection Agency

ESALQ	Escola Superior de Agricultura Luiz Queiróz
f	Frequência de Onda Quadrada
FIA	Flow Injection Analysis
HMDE	Hanging Mercury Drop Electrode
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I	Corrente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I_D	Corrente Direta
I_L	Corrente Líquida
I_p	Corrente de pico
I_R	Corrente Reversa
K	Constante de ionização
K_f	Coefficiente de partição de Freundlich e representa a capacidade de adsorção
K_L	Constante de Langmuir relacionada à energia de ligação
LD	Limite de Detecção
LD₅₀	Dose Letal para matar 50% da população envolvida no estudo.
LQ	Limite de Quantificação
m	massa de sólido (adsorvente)
MSFA	Monosegmented Flow Analysis
n	Parâmetro que representa a intensidade da adsorção
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
ONU	Organização das Nações Unidas
PCB's	Polychlorinated Biphenyls
pK	-log de K
POP's	Poluentes Orgânicos Persistentes

PROP	Propazina
PTFE	Politetrafluoroetileno
R²	Coeficiente de correlação
S	Coeficiente angular da curva analítica
SFC	Supercritical Fluid Chromatography
SIA	Sequential Injection Analysis
SIA-SWV	Sequential Injection Analysis- Square Wave Voltammetry
SPE	Solid-Phase Extraction
SWV	Square Wave Voltammetry
TLC	Thin-Layer Chromatography
UNEP	United Nations Environment Programme
V.V.	Velocidade de Varredura
VS	Válvula Seletora
x	Massa soluto adsorvido
θ	massa do soluto adsorvido / massa do adsorvente

RESUMO

Esta tese descreve o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas, em especial a voltametria de onda quadrada com o eletrodo de gota pendente de Hg, para determinação de atrazina em águas de rios do Estado de São Paulo e em amostras de solo. A exatidão das metodologias foi avaliada por comparação com HPLC e estudos de recuperação. Inicialmente desenvolveu-se o método em modo estático, no qual a maior sensibilidade foi obtida em pH 2 e frequência de 400 Hz, com limites de detecção e determinação de 2 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O estudo eletroquímico revelou que a atrazina comporta-se reversivelmente em altas frequências de onda quadrada. Dentre os metabólitos da atrazina, a desetilatrazina e desisopropilatrazina, também são eletroativas nas condições estudadas, sendo possíveis interferentes, ao contrário da hidroxiatrazina e didesalquilatrazina.

Sistemas em fluxo contínuo e de injeção seqüencial foram desenvolvidos para determinação de atrazina em extrato de solo e águas naturais, bem como em estudos de adsorção. Em águas, os limites de detecção e determinação obtidos por injeção seqüencial foram de 4,5 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estudos de adsorção revelaram que atrazina liga-se mais fortemente a solos em meios ácidos. As metodologias em fluxo permitiram um significativo aumento da velocidade analítica e economia de reagentes, automatizando as determinações.

ABSTRACT

This thesis describes the development of electroanalytical methodologies, especially the square wave voltammetry with the hanging mercury drop electrode, for determination of the herbicide atrazine in river waters of the São Paulo state and soil samples. The accuracy of the methodologies was evaluated by comparison with HPLC and recovery studies. Initially, a stationary method was developed, in which the highest sensitivity was attained at pH 2 and at frequency of 400 Hz, with detection and quantification limits of 2 and 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The electrochemical behavior of atrazine was reversible at the higher square wave frequencies. Among the atrazine metabolites, deethylatrazine and deisopropylatrazine are also electroactive under the studied conditions, being possible interferences, contrary to hydroxyatrazine and didealkylatrazine.

Continuous flow and sequential injection systems were developed for determination of atrazine in soil extracts and natural waters, as well as in adsorption studies. In waters, the detection and quantification limits attained by sequential injection were 4.5 and 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Adsorption studies showed that atrazine binds more strongly to soil in acidic media. The flow analysis methodologies lead to significant increase in the sampling throughput and reagent saving, automating the determinations.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Breve histórico sobre uso de pesticidas

A população mundial vem crescendo continuamente e atualmente gira em cerca de 6,1 bilhões de habitantes e, de acordo com a Organização das Nações Unidas (WHO, 2005), até 2050 deverá alcançar 9,3 bilhões. Somente no Brasil, na década de 1970, tínhamos cerca de 90 milhões de habitantes. Em 2004 uma pesquisa divulgada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2005) mostrou um crescimento de cerca de 100% da população brasileira e a estimativa para 2050 é de 259,8 milhões de brasileiros. Embora uma parte considerável da população mundial passe fome devido à má distribuição de alimentos, a produção de alimentos vem acompanhando o crescimento populacional, contrariando a teoria de Malthus, economista inglês, que em sua obra intitulada - Ensaio Sobre o Princípio da População, publicada em 1798, afirmava que a produção de alimentos no mundo crescia em progressão aritmética, enquanto que a população crescia em progressão geométrica. A consequência inevitável dessa desproporção seria pobreza crescente e fome permanente.

O crescimento da produção de alimentos não teria sido possível sem o uso dos defensivos agrícolas ou pesticidas, que tiveram avanço considerável durante a segunda guerra mundial, quando na corrida armamentista, juntamente com as armas químicas, muitos desses compostos foram desenvolvidos. Muitos deles são usados até os dias de hoje, proporcionando junto com o aumento da produção de alimentos, uma redução nos preços dos alimentos e da mão de obra.

Podemos definir pesticidas como um grande grupo de substâncias naturais ou sintéticas usadas para matar ou controlar vários tipos de pragas, plantas daninhas ou doenças (ANVISA, 2005). Esse grande grupo pode ainda ser dividido em vários grupos

específicos de acordo com seu uso: herbicidas, usados para combater ervas daninhas, inseticidas para erradicar os insetos, fungicidas e nematocidas, usados no combate aos fungos, rodenticidas, utilizados para matar roedores e ainda desinfetantes e outros compostos para fins diversos (Barbosa, 2004).

No século XVIII, com o desenvolvimento da agricultura, passando da produção de subsistência para a comercial, novas práticas agrícolas foram introduzidas. Iniciou-se a utilização de fertilizantes em larga escala e os problemas com as pragas se agravaram (Barbosa, 2004), portanto a introdução de métodos eficazes para erradicar essas pragas e aumentar o crescimento efetivo da produção foi necessário. Os primeiros pesticidas utilizados eram de origem inorgânica. Como exemplo podemos citar a mistura de cal virgem e enxofre utilizada para controle da sarna-da-maçã, causada por um fungo, proposta por Weighton, em 1814. O uso de compostos a base de cobre se fez bastante comum no combate às pragas. O arsenito de cobre foi utilizado para controlar o besouro da batata em 1867, sulfato de cobre e cal para o controle de fungos. O sulfato ferroso foi usado como herbicida para o controle seletivo de plantas daninhas em plantações de cereais. Ainda podemos citar o uso do ácido cianídrico, como fumigante em casas para eliminar insetos (Barbosa, 2004).

Além dos pesticidas inorgânicos também eram usados os orgânicos de origem vegetal, como as piretrinas, extraídas de flores, e a nicotina, extraída das folhas de tabaco, ambos usados como inseticidas.

Com a descoberta da síntese da uréia em laboratório em 1828 (composto orgânico encontrado na urina) a partir do cianato de amônio (composto inorgânico) caiu por terra o mito que apenas organismos vivos teriam o poder de produzir tais compostos e com isso muitas outras substâncias orgânicas foram sintetizadas (Barbosa, 2004).

Um dos principais pesticidas utilizados a partir de 1940 foi o diclorodifeniltricloreto (DDT), esse pesticida faz parte da classe dos organoclorados, cujo produto comercial é constituído por uma mistura dos isômeros 2,2'-DDT e o 4,4'-DDT. De baixo custo e fácil produção, o DDT foi aclamado como pesticida universal e tornou-se o mais amplamente utilizado dos novos pesticidas sintéticos antes que seus efeitos ambientais tivessem sido intensamente estudados (Planeta orgânico, 2006). Os testes realizados com esse pesticida indicaram que ele era capaz de controlar ou matar muitos insetos, apresentando efeitos prolongados (Barbosa, 2004).

No período entre 1940 e 1970 o DDT foi extensivamente utilizado como inseticida, tanto na agricultura como para combater doenças infecciosas como febre amarela, peste bubônica, tifo e principalmente na erradicação da malária. Uma característica preocupante desse composto é o seu alto tempo de meia vida, o qual gira em torno de 8 anos, o que o torna um composto orgânico persistente. Na década de 1970 alguns estudos sugeriram que o DDT poderia ser cancerígeno, causar partos prematuros, contaminar águas e alimentos causando danos neurológicos, respiratórios e cardiovasculares (Bouwman et al, 1990; Wolff et al, 1993 e Garabrant et al, 1992). Embora nessa ocasião este inseticida tenha sido banido pelos EUA e comunidade europeia, ainda hoje é utilizado em países em desenvolvimento por ser economicamente viável. Por causa do seu alto tempo de meia vida, o DDT ainda é monitorado pela agência de proteção ambiental (EPA, 2005) nos EUA. No Brasil, o valor máximo permitido, estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), para o DDT em águas potáveis é muito baixo ($0,002 \mu\text{g L}^{-1}$) devido a grande capacidade que este composto tem de se acumular em tecidos adiposos e ser transferido através da cadeia alimentar (Beard, 2006).

Além do DDT ainda existem 11 compostos conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POP's) focalizados pelo United Nations Environment Programme (UNEP,

2005), são eles: Os PCB's, dioxinas, furanos, toxafeno, hexaclorobenzeno, aldrin, dieldrin, endrin, clordano, mirex e heptacloro. Depois da proibição do DDT outros pesticidas surgiram no intuito de substituí-lo, entretanto muitos deles apresentaram problemas de bioacumulação em organismos vivos (Barbosa, 2004).

No Brasil, no início dos anos 1950, a introdução de inseticidas fosforados para substituir o uso do DDT veio acompanhada de um método cruel. Foi ensinado que para misturar o DDT, formulado como pó solúvel na água, o agricultor deveria usar o braço, com a mão aberta girando meia volta em um e outro sentido, para facilitar a mistura. Como o DDT tem uma dose letal alta (demanda uma alta absorção do produto para provocar a morte), somente cerca de 15 anos depois os problemas de saúde apareciam. Contudo, quando o agricultor tentava repetir a técnica com o Parathion, primeiro fosforado introduzido no Brasil, os efeitos eram sentidos quase imediatamente (Planeta orgânico, 2006).

A mistura constituída pelos ácidos 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), conhecida como agente laranja, teve importância histórica na guerra do Vietnã. Essa mistura foi utilizada pelos norte-americanos como agente desfolhante em regiões da floresta utilizada como esconderijo para os vietnamitas. Esse herbicida era espalhado sobre folhagens com auxílio de aviões e atingia também as águas dos rios, mar, e todos os seres vivos presentes nas áreas afetadas (Planeta orgânico, 2006).

No sentido de substituir os organoclorados, outras classes foram e ainda são estudadas tais como os orgafoforados, nitrocompostos, carbamatos, tiocarbamatos, piretroídes, triazinas, etc.

De acordo com a legislação (ANVISA, 2005) esses compostos podem ser classificados quanto à toxicologia como:

- **Classe toxicológica I (Rótulo Vermelho):** produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados "extremamente tóxicos" para o ser humano. Exemplo: agrotóxicos fosforados.
- **Classe toxicológica II (Rótulo Amarelo):** produto considerado "altamente tóxico" para o ser humano. Exemplo: agrotóxicos que contenham carbamatos.
- **Classe toxicológica III (Rótulo Azul):** produto considerado "medianamente tóxico" ao ser humano. Exemplo: Triazinas.
- **Classe toxicológica IV (Rótulo Verde):** produto considerado praticamente "pouco tóxico" para o ser humano. Exemplo: Piretróides e benzoiluréias.

1.2- Triazinas e metabólitos

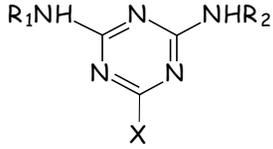
As triazinas (Tabela 1) são compostos sólidos, com baixa pressão de vapor a temperatura ambiente e solubilidade em água que varia de acordo com o substituinte X (Figura da Tabela 1) (Ashton e Klingman, 1982). Dentre as triazinas, a atrazina e a simazina são os herbicidas mais utilizados a nível mundial e conseqüentemente os mais encontrados em águas naturais (Advisory Committee on Pesticides Annual Report, 1993). A atrazina vem sendo aplicada em pré-plantio ou pré-emergência das ervas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, milho, sorgo e em pré e pós-emergência precoce das ervas daninhas nas culturas de abacate, abacaxi, banana, cacau, café, chá, citros, manga, pêssigo, maçã, sisal, coníferas, seringueiras, pimenta do reino e roseira (ANVISA, 2006). Uma vez que este herbicida vem sendo utilizado em tantas culturas, é comum a contaminação de rios, lagos e mananciais de águas potáveis devido à lixiviação desse composto pela ação das chuvas, o que possivelmente poderá comprometer a água que é consumida pela população.

A atrazina consiste em um sólido branco que apresenta ponto de ebulição entre 171-174 °C, solubilidade em água igual a 70 µg mL⁻¹, a 20-25 °C, pressão de vapor 0,3 10⁻⁶ mm Hg a 20 °C, em valores baixos de pH o pK referente a protonação de nitrogênio no anel aromático é igual a 1,68 e LD₅₀ = 1750 mg Kg⁻¹ para camundongos e 3080 mg Kg⁻¹ para ratos (Dean, 1996). O parâmetro LD₅₀ é a quantidade da substância necessária para matar 50% da população envolvida no estudo dentro das condições utilizadas (Barbosa, 2004). Esse composto pertence à classe toxicologia III e de acordo com a classificação ambiental é considerado muito perigoso.

Após sua aplicação, as triazinas podem sofrer degradação por processos biológicos e não biológicos levando a formação de triazinas desalquiladas e hidroxiladas, normalmente mais tóxicas que os compostos que lhe deram origem (Navarro et al, 2004; Nawab et al, 2003; Bavcon et al, 2003; Sassman et al, 2004; Papadakis et al, 2002; Doong e Liao, 2001; Börjesson e Torstensson, 2000). De modo geral estes herbicidas são bastante resistentes, podendo permanecer no solo por muitos anos (Hatrík e Tekel, 1996). De acordo com a literatura o tempo de meia vida para atrazina no solo é em torno de 60 dias e a desetilatraxina, metabólito da atrazina, foi encontrada após esse tempo (Stipicevic et al, 2003; Vryzas e Papadopoulou-Mourkidou, 2002).

A molécula de atrazina não é facilmente biodegradada. Alguns microrganismos têm demonstrado habilidade de biodegradar parcial ou totalmente a molécula levando a formação de NH₃ e CO₂ como vemos na Figura 1 (Ueta et al, 2004).

Tabela 1- Representação esquemática das s triazinas.

 1,3,5-triazinas	R_1	R_2	X
Atrazina	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	Cl
Simazina	C_2H_5	C_2H_5	Cl
Propazina	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	Cl
Cyanazina	C_2H_5	$C(CH_3)_2CN$	Cl
Prometryn	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	SCH_3
Ametryn	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	SCH_3

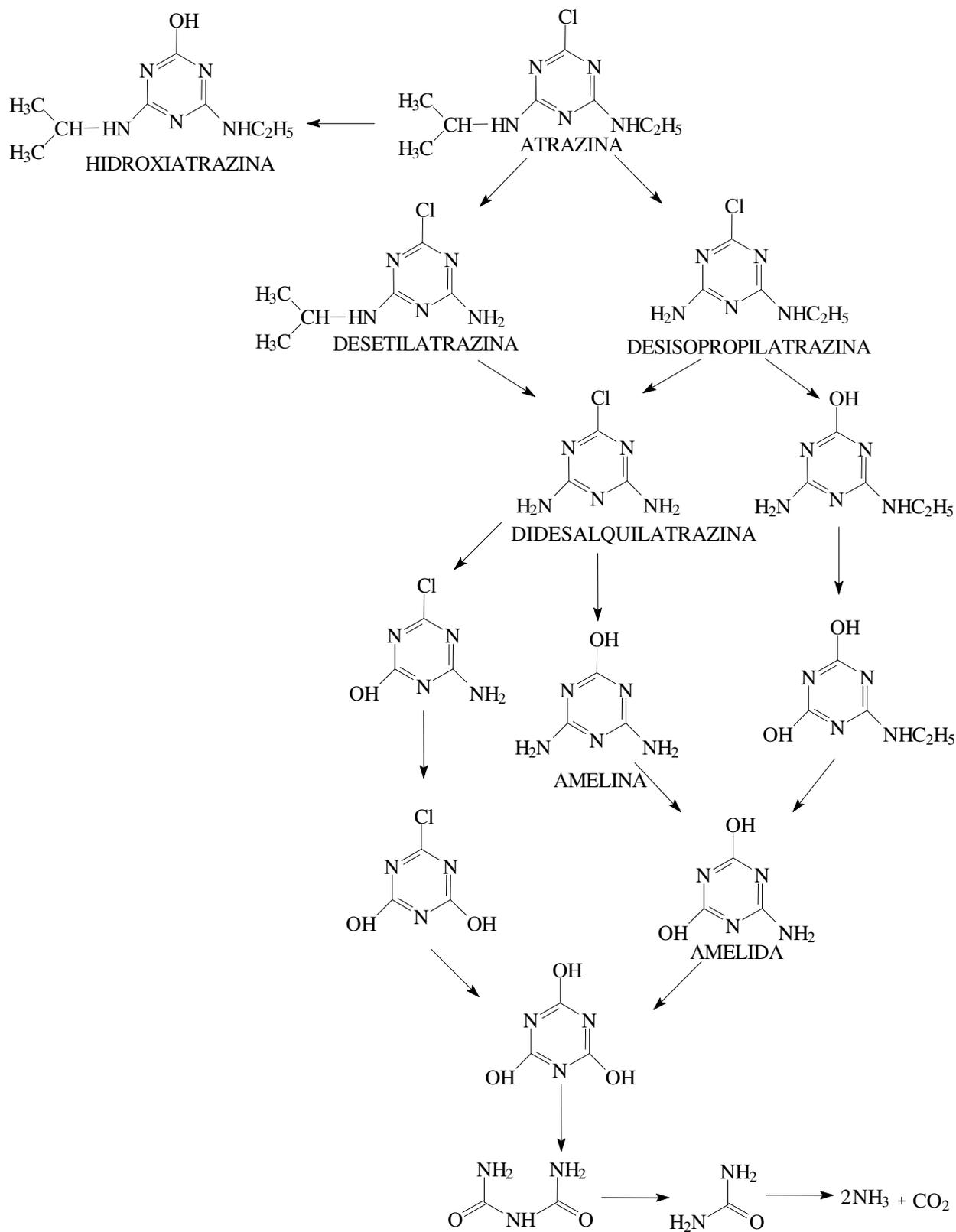


Figura 1- Biodegradação da atrazina

Os herbicidas triazínicos podem ainda interagir com argilas e a matéria orgânica presentes no solo, reduzindo sua potencialidade no combate às pragas, uma vez que a fração disponível do herbicida será menor. Estudos realizados por Walker (1972) revelaram que a adsorção da atrazina em solos é proporcional à quantidade de matéria orgânica e teor de umidade desses solos. De acordo com Weber e Peter (1982) a persistência das triazinas está relacionada ao pH do solo. Uma vez que as triazinas são herbicidas fracamente básicos, em solos acidificados podem ser protonadas e então interagir com substâncias com carga negativa, diminuindo a sua concentração na fração solúvel do solo. Uma grande preocupação em relação as triazinas é a possibilidade desses herbicidas migrarem para águas subterrâneas contaminando lençóis freáticos. Calcula-se que menos de 1% atinge o alvo específico enquanto os 99 % restantes têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais tais como o solo e águas residuais e subterrâneas (Dean, 1996). Nos EUA e Europa a atrazina tem sido encontrada em níveis superiores ao permitido, $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na Europa, em águas de lençóis freáticos, sendo que na Alemanha seu uso está proibido desde 1991, devido aos altos níveis encontrados nas águas (EMBRAPA, 2005). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas potáveis (CONAMA, 2005).

A atividade da atrazina, bem como seu potencial de lixiviação para águas superficiais ou subterrâneas, podem ser estudados através de suas isotermas de adsorção em solos sob diferentes condições de pH e força iônica.

Embora haja conhecimento a cerca dos muitos impactos ambientais causados pela aplicação de pesticidas, é certo que eles ainda continuarão sendo um componente indispensável às muitas atividades agrícolas (Toscano, 1999). Portanto o desenvolvimento de metodologias analíticas sensíveis e de baixo custo é importante para o estudo do

comportamento desses compostos no solo e sua determinação em águas naturais e potáveis.

1.3- Determinação de compostos triazínicos

Cromatografia a gás (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) são as técnicas mais utilizadas para determinação de triazinas (Kovacic e Zupancic-Kralj, 2006; Abate e Masini, 2005; Navarro et al, 2004; Stipicevic et al, 2003; Papadakis et al, 2002; Vryzas et al, 2002; Dean et al, 1996) por serem sensíveis e permitirem a separação desses compostos, além de possuírem baixos limites de detecção. Entretanto, estes métodos são caros, incluem o uso de solventes orgânicos, de modo que pesquisas no sentido de reduzir tempo de análise e o volume de solventes orgânicos utilizados (frequentemente de alto custo e elevada toxicidade) vêm sendo desenvolvidas e apresentadas na literatura.

Entre as técnicas utilizadas para determinação dos compostos triazínicos estão ainda cromatografia em fluído supercrítico (SFC), cromatografia de camada delgada (TLC) (Perisic-Janjic et al, 2003; Dean, 1996), eletroforese capilar (Khrolenko et al, 2002; Chicharro et al, 2004) e técnicas eletroanalíticas (Souza et al, 2005-a; Massaropi et al, 2003). As principais vantagens das técnicas eletroquímicas, em particular da voltametria de onda quadrada, em relação às cromatográficas, são sua rapidez e menor custo, exigindo pouco tratamento da amostra, além de ser possível realizar as determinações em meio aquoso. Entretanto, algumas vezes não é possível a separação de componentes da amostra que podem consistir em interferentes para o analito, sendo necessária separação prévia. Os limites de detecção encontrados por técnicas eletroanalíticas são em geral mais altos que os obtidos por CG e HPLC, portanto quando o analito não puder ser detectado na amostra diretamente, temos que acrescentar à análise uma etapa de pré-concentração.

Outra técnica utilizada para determinação e separação dos compostos triazínicos é a eletroforese capilar que consiste na separação de espécies carregadas eletricamente quando submetidas a um campo elétrico (Heiger, 1997). Nesta técnica os compostos são separados com base na diferença entre as mobilidades iônicas, que estão relacionadas com a razão carga-massa, e a fatores estruturais (Jager e Tavares, 2001).

Os compostos triazínicos são geralmente determinados por eletrocromatografia capilar micelar (Turiel et al, 2001; Khrolenko et al, 2002; Chicharro et al, 2004) que consiste em um dos mecanismos empregados em eletroforese capilar para separar compostos sem carga. Nesse mecanismo as condições de separação envolvem o uso de eletrólitos contendo níveis relativamente altos de surfactantes, onde acima de uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica, as moléculas de surfactante começam a agregar-se, formando micelas. A separação é baseada na partição das moléculas entre a fase micelar (pseudo-fase estacionária) e o tampão aquoso. A partição diferenciada de solutos neutros entre estas duas fases é responsável pela seletividade da separação (Tavares, 1997).

1.4- Técnicas voltamétricas de pulso

As técnicas voltamétricas de pulso foram introduzidas por Barker e Jenkin (1952) e são apontadas como técnicas com baixos limites de detecção, nas quais concentrações menores que 10^{-8} mol L⁻¹ podem ser quantificadas (Wang, 2000), uma vez que proporcionam maior razão entre corrente faradáica e a corrente capacitiva (componente da corrente elétrica indesejável, pois não está relacionada à presença do constituinte a ser determinado).

As diferenças entre as várias técnicas de pulso disponíveis estão na forma da onda e no regime de amostragem. Com as técnicas voltamétricas de pulso normal e diferencial, quando se utiliza o eletrodo gotejante de mercúrio (DME), um pulso de potencial é aplicado a cada gota de mercúrio quando o tamanho máximo da gota é atingido. Nesse momento, próximo ao fim do tempo de vida da gota, quando a relação da corrente faradáica para a capacitiva atinge o valor máximo, uma vez que a contribuição desta última é mínima, a medida de corrente referente ao processo de oxidação ou redução é realizada (Wang, 2000).

A voltametria de onda quadrada consiste em técnica de pulso na qual a forma da onda é composta por uma onda quadrada simétrica sobreposta à base de uma escadaria de potencial (Figura 2) aplicado ao eletrodo de trabalho (Osteryoung e Osteryoung, 1985). O que torna esta técnica mais sensível que as demais técnicas de pulso, especialmente para sistemas eletroquimicamente reversíveis, é a forma em que a corrente é amostrada. A amostragem de corrente é feita no fim de cada pulso (anódico e catódico) para minimizar o efeito da corrente capacitiva como nas demais técnicas de pulso, entretanto a corrente resultante em função do potencial, corresponde a diferença entre a corrente direta e reversa.

O sinal analítico é maior do que em polarografia de pulso diferencial (na qual a corrente reversa não é usada). A comparação entre voltametrias de pulso diferencial e onda quadrada para sistemas reversíveis e irreversíveis mostra que, para experimentos análogos, os valores de correntes obtidos por onda quadrada são cerca de quatro vezes maior que os obtidos para pulso diferencial (Borman, 1982).

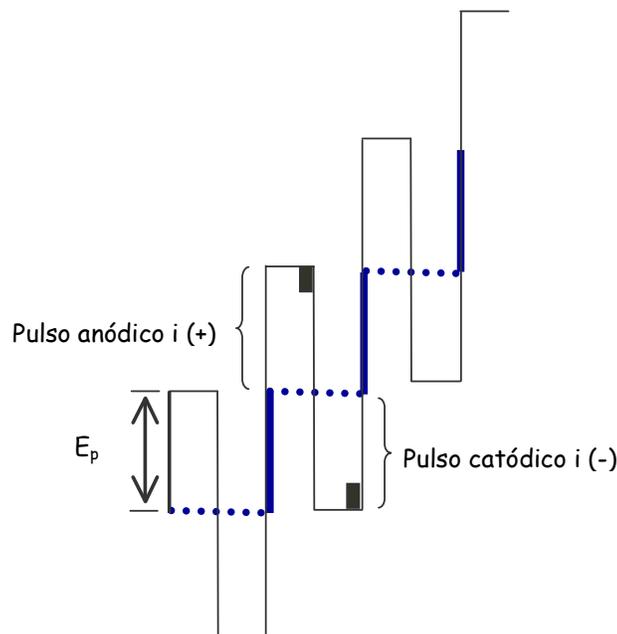


Figura 2- Forma de onda da voltametria de onda quadrada

A maior vantagem da voltametria de onda quadrada está em sua rapidez. Varredura de um mesmo intervalo de potencial empregando onda quadrada costuma ser 100 vezes mais rápida que em experimento correspondente empregando pulso diferencial. As velocidades de varredura mais altas obtidas por onda quadrada proporcionam a obtenção de voltamograma com apenas uma gota de mercúrio, permitindo medidas em tempo real.

A voltametria de onda quadrada vem sendo utilizada em vários trabalhos de pesquisa recentes para determinação de fármacos e fluidos biológicos (Uslu et al, 2006; Farghaly et al, 2005; Cardoso et al, 2005; Ghoneim et al, 2003; Ozkan et al, 2003); determinação de metais (Sljukic et al, 2006; Diaz et al, 2006; Heitzmann et al, 2005, Felix et al, 2005; Locatelli, 2004); processos catalíticos (Molina et al, 2000); auxílio na

elucidação de mecanismos de reação (Toledo et al, 2006; Mirceski et al, 2005; Ozoemena e Nyokong, 2005; Janeiro e Brett, 2005) e determinação de pesticidas em águas, solo e alimentos (Souza et al, 2005-a; Souza et al, 2005-b; Massaropi et al, 2003; Nascimento et al, 2003; Vaz et al, 1996). Souza et al (2005-b) empregou voltametria de onda quadrada (SWV) para determinar paraquat em águas naturais e amostras comerciais de chá usando eletrodo de ouro obtido a partir de cd gravável. Massaropi et al (2003) descreveu a determinação de picloram em águas naturais usando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) e voltametria de onda quadrada. A determinação de triazinas em água de hemodiálise por stripping voltamétrico adsorptivo depois de extração em acetonitrila foi reportada por Nascimento et al (2003).

A determinação eletroanalítica de atrazina em águas naturais usando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) empregando voltametria de pulso diferencial foi reportada por Vaz et al (1996).

1.5- Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio (Falone e Vieira, 2004). De acordo com Giles e colaboradores (1974) existem quatro classes de isotermas (Figura 3): S e L (Langmuir), H (Alta afinidade) e C (Constante de partição), as quais são ainda divididas em subgrupos.

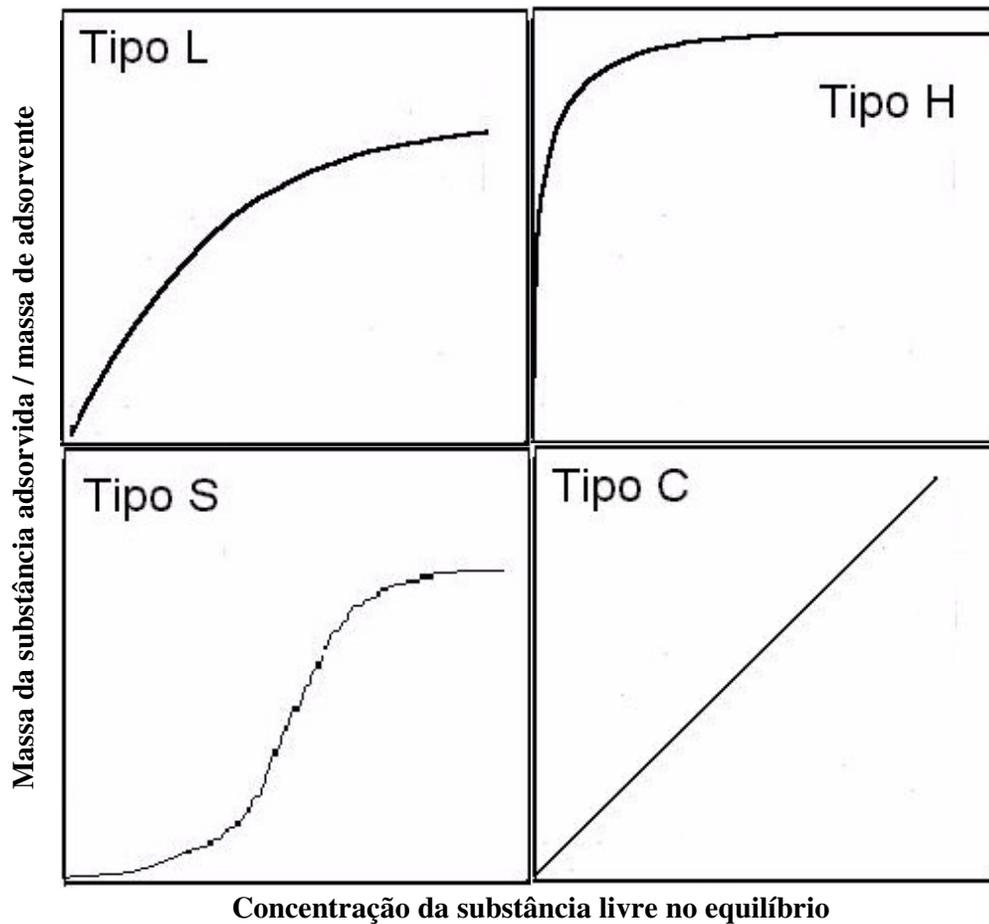


Figura 3- Tipos de isothermas de adsorção.

A isoterma do **tipo L** é obtida quando o adsorvente possui microporos, que são preenchidos em ordem crescente de tamanho e, após o preenchimento, a curva torna-se praticamente constante devido à saturação dos sítios disponíveis (Teixeira et al, 2001). Nas isothermas do **tipo S** as forças de interação entre moléculas do soluto são relativamente intensas e neste caso a energia de ativação para removê-lo do adsorvente é dependente de

sua concentração. Com isso ocorre um processo denominado de adsorção cooperativa característico das isothermas do tipo S (Giles et al, 1974).

Nas isothermas do **tipo H** os pontos iniciais são praticamente sobre o eixo Y (concentração do soluto no adsorvente), o que evidencia alta afinidade entre o soluto e o adsorvente. Já para as isothermas do **tipo C**, representada por uma equação linear, o soluto sofre partição constante entre a solução e o adsorvente.

A obtenção das isothermas de adsorção é geralmente conduzida pelo processo em batelada, no qual diferentes tubos contendo uma mesma massa do adsorvente são equilibrados com um dado volume de solução com diferentes concentrações do herbicida. A construção das isothermas requer um elevado número de determinações da fração de herbicida em equilíbrio em solução.

Os fenômenos de adsorção são os principais processos que influenciam a mobilidade de compostos químicos no solo. A determinação quantitativa dessa adsorção se faz necessária para entendermos os fenômenos de transporte e equilíbrio dos pesticidas através do solo. Isothermas de adsorção como a de Langmuir e Freundlich são modelos comumente utilizados para interpretar os dados experimentais da adsorção devido à facilidade de converter essas equações para forma linear e, conseqüentemente, os parâmetros poderem ser estimados graficamente (Klug et al., 1998).

1.5.1- Equação de Langmuir

A equação de Langmuir é baseada na teoria cinética dos gases e foi desenvolvida para descrever a adsorção de gases em sólidos (Moore et al, 1968; Barrow, 1976; Atkins e Macedo, 1999), entretanto esse modelo também tem sido bastante utilizado para o estudo da adsorção de solutos em soluções aquosas sobre sólidos (Klug et al, 1998; Sodré et al,

2001; Konda et al, 2002; Turiel et al, 2003), e é baseado nas seguintes hipóteses: a adsorção numa superfície corresponde ao recobrimento de apenas uma camada; todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme e não existem interações entre moléculas ou átomos de sítios vizinhos (Atkins e Macedo, 1999; Moore et al, 1968). Devido a essas características a equação de Langmuir é particularmente útil para o estudo da adsorção que ocorre por ligações químicas ou quimissorção (Barrow, 1976). A equação de Langmuir pode ser representada por:

$$\theta = K_L b C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

onde, θ = massa do soluto adsorvido / massa do adsorvente; b = capacidade máxima de adsorção; C_e concentração do analito livre no equilíbrio e K_L = Constante relacionada à energia de ligação. Dividindo a equação 1 por C_e , temos:

$$\theta/C_e = K_L b / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

invertendo e rearranjando a equação 2 teremos a equação de Langmuir linearizada (3):

$$C_e/\theta = 1/K_L b + 1/b(C_e) \quad (3)$$

1.5.2- Equação de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo puramente empírico que também pode ser aplicado para o estudo da adsorção de gases sobre sólidos (Giles et al, 1974). Entretanto, é frequentemente aplicada para o estudo de solutos em soluções sobre sólidos (Vaz et al,

1997; Ebato et al, 2001; Gawlik et al, 1999; Moreau-Kervévan e Mouvet, 1998; Fingler et al, 2004; Lechón, et al, 1997; Javaroni et al, 1999). A equação é representada por:

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

onde, x = massa soluto adsorvido; m = massa de sólido (adsorvente); K_f = coeficiente de partição de Freundlich e representa a capacidade de adsorção; C_e = Concentração do soluto em solução, no equilíbrio; n = representa a intensidade da adsorção, sendo que $0 < 1/n < 1$. A equação de Freundlich linearizada (5) é obtida aplicando-se log aos dois membros da equação 4.

$$\log x/m = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (5)$$

1.5.2.1- Casos extremos para 1/n

Para 1/n ~ 0

Quando a concentração do soluto em solução, no equilíbrio, for próxima a zero, significa que praticamente todo soluto foi adsorvido. Essa adsorção pode ser atribuída à alta afinidade do soluto pelo adsorvente que configura isotermas do tipo H (Giles et al, 1974).

Para 1/n = 1

Quando $n = 1$, $x/m = K_f \cdot C_e$. Neste caso, K_f aproxima-se do coeficiente linear de partição K_{Li} expresso por uma relação linear entre o soluto adsorvido e o soluto livre em solução, no equilíbrio. Portanto, quanto mais próximo de 1 for 1/n, mais próximo à partição estará o sistema em questão (Giles et al, 1974).

1.6- Análise por Injeção Sequencial (SIA)

A Análise por Injeção Sequencial (SIA) foi proposta inicialmente por Ruzicka e Marshall (1990) na Universidade de Washington com intuito de automatizar os métodos analíticos empregados no monitoramento e controle de processos industriais, utilizando uma técnica mais robusta que Análise por Injeção Fluxo (FIA). É baseada nos mesmos três princípios básicos do FIA: injeção seqüencial de zonas bem definidas de amostra e reagentes, dispersão parcial controlada, controle preciso do tempo (Ruzicka e Marshall 1990). Conseqüentemente, o produto de reação é formado em gradientes de concentração bem definidos, gerando um sinal transiente que resulta em um sinal analítico reproduzível (Ruzicka, 1992).

Usualmente os sistemas SIA empregam uma bomba de pistão como sistema de propulsão de fluídos e uma válvula seletora com múltiplas portas (tipicamente entre 8 e 10) controladas com auxílio de programas computacionais, o que permite automação da manipulação da amostra.

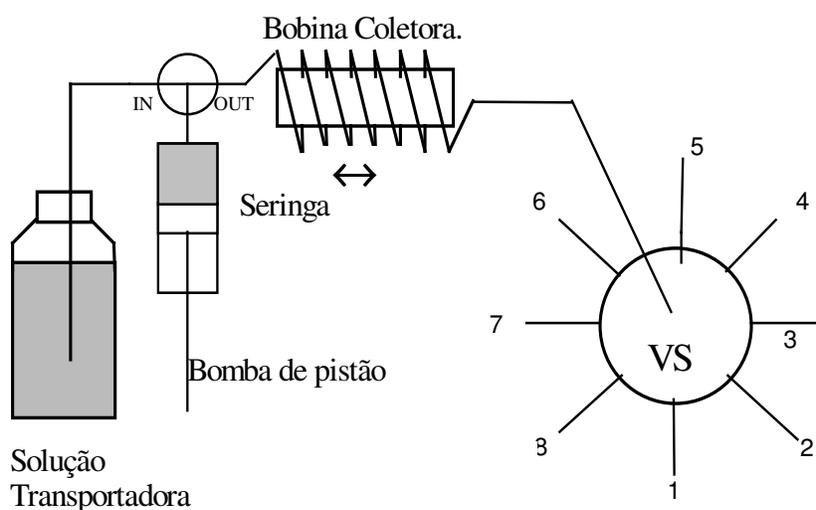


Figura 4- Esquema do sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA) onde VS = válvula seletora.

A bomba de pistão (Figura 4) está conectada a uma válvula de duas vias que na posição IN, interrompe o contato entre a seringa e as portas da válvula seletora, permitindo aspirar quantidade pré-estabelecida de solução transportadora para a seringa. Na posição OUT conecta-se a seringa (já contendo o volume apropriado de solução transportadora) a qualquer porta selecionada na válvula multiportas (VS). As portas da válvula seletora podem estar conectadas a reservatórios contendo soluções reagentes e amostra, de onde pequenos volumes são aspirados para o interior da bobina coletora, sem, entretanto, atingir o interior da seringa. Com isso, se necessário, existe a possibilidade de submeter a amostra a várias etapas de tratamento antes da determinação. Esta característica do SIA possibilita a automação do tratamento da amostra antes da reação analítica propriamente dita, podendo-se realizar, diluições, reações, misturas, pré-concentração da amostra, sem necessariamente aumentar a complexidade mecânica do sistema.

Se por FIA a homogeneização é favorecida pela adição da amostra ao reagente por confluência, no SIA isso não acontece por estarmos tratando de um sistema em linha única onde a homogeneização ocorre apenas pelos processos de dispersão axial e radial. Esta última é obtida pelo efeito da reversão da direção do fluxo da zona da amostra, além do efeito de turbulência causado pela bobina com geometria helicoidal. Para se efetivar a homogeneização, tem-se empregado câmaras de diluição (Guzman et al, 1993), bobinas auxiliares de diluição e mistura (Galhardo e Masini, 2000), bem como a associação de SIA com análise por fluxo monossegmentado (Vieira et al, 1998; Silva e Masini, 2002). Se por um lado esses procedimentos auxiliares, assim como outros já citados, levam a uma diminuição da velocidade analítica, por outro lado, permitem a automação completa da análise.

De acordo com Ruzicka (1994), a principal característica do SIA consiste em não ser necessário mudar a configuração física do sistema quando se deseja alterar parâmetros como volumes de amostra e reagentes, tempo de reação e realizar diluições da amostra.

Outras características importantes relativas ao SIA são descritas a seguir:

- O SIA consiste em um sistema em linha única, simples e robusto mesmo para análises que requerem o uso de vários reagentes. Em FIA, conexões adicionais são requeridas para cada reagente (Economou, 2005);
- Com o SIA os consumos de amostra e reagentes são bastante reduzidos uma vez que a quantidade destes é pré-definida;
- Permite o uso de solventes mais agressivos, uma vez que os componentes do equipamento em contato com estes solventes são constituídos por materiais resistentes como teflon, vidro e aço inoxidável;
- A bomba peristáltica comumente utilizada em FIA é substituída por uma bomba de pistão para o sistema de injeção seqüencial. Ao usarmos bomba peristáltica como sistema de propulsão (FIA) a pulsação da bomba é sentida durante a determinação do analito e a depender do detector, especialmente quando se utiliza detecção amperométrica ou voltamétrica, provocando significativa oscilação da linha de base. Esse problema é minimizado ao usarmos a bomba de pistão (SIA), pois a propulsão da solução é uniforme;
- O uso da válvula seletora em SIA possibilita realizar calibração automatizada;

Entretanto, algumas limitações também são encontradas na Análise por Injeção Sequencial, a começar pelo custo mais elevado do equipamento. Outra limitação observada está na diminuição da frequência de amostragem, pois as etapas de aspirar solução transportadora para o interior da seringa, amostra e reagente para bobina coletora consomem tempo, afetando a frequência de amostragem. Além disso, o sistema deve ser otimizado visando obter a interpenetração efetiva das zonas de reagentes e amostras. Este problema pode ser solucionado como já citamos acima, adicionando mais uma etapa a análise na qual se efetua a homogeneização da zona da amostra em uma bobina auxiliar, ou ainda planejando corretamente a relação de volumes de reagente e amostra (Gubelli et al, 1991).

1.6.1- Aplicações da análise por injeção sequencial para pré-tratamento e determinação de amostras utilizando vários sistemas de detecção

A análise por injeção sequencial vem sendo amplamente utilizada em diversos tipos de aplicações no pré-tratamento de amostras e determinação de analitos. Em sua maioria o sistema de detecção utilizado é baseado em técnicas espectrofotométricas de análise. Entretanto, outros sistemas de detecção como absorção atômica, fluorescência atômica, detectores eletroquímicos (potenciométricos, condutométricos, amperométricos e voltamétricos), têm sido utilizados (Economou, 2005; Pérez-Olmos et al, 2005).

Como exemplo do desenvolvimento de metodologias empregando detecção espectrofotométrica e análise por injeção sequencial podemos citar: a determinação de sulfeto em água após diluição da amostra em bobina auxiliar conectada a uma das portas da válvula seletora (Silva et al, 2003); determinação de fosfato em meio de fermentação, após diluição utilizando câmara de mistura (Masini et al, 1995); determinação de dióxido

de enxofre em vinhos após processo de difusão do gás, reportada na literatura por Segundo e Rangel (2001); a determinação de zinco em fertilizantes também realizado por espectrofotometria, depois de passar por processo de diálise tem sido descrita (Van Staden e Tlowana, 2002). Tanto o processo de difusão como diálise ocorrem através de membranas que separam a solução da amostra (doadora) da solução acceptora do analito. Para determinação utilizando SIA e empregando o processo de difusão, recipientes contendo as soluções da amostra (doadora) e a solução receptora são conectados cada um a diferentes portas da válvula seletora e a saída da solução acceptora é conectada ao detector. A amostra é aspirada para a bobina coletora e enviada para a porta da cela de difusão, em seguida a solução acceptora é conduzida através da cela levando o analito ao detector (Economou, 2005). O processo de diálise ocorre de forma similar.

A determinação dos metais Cr e Cd em materiais de referência empregando absorção atômica após processo de extração líquido-líquido utilizando o SIA foi descrita por Nielsen e Hansen (2000) e Wang e Hansen (2002), respectivamente.

O uso de detectores eletroquímicos associados ao SIA para pré-tratamento da amostra tem crescido nos últimos anos devido a algumas característica vantajosas (Pérez-Olmos et al, 2005):

- Detectores potenciométricos robustos e de baixo custo são facilmente construídos em laboratório e facilmente incorporados aos sistemas, apresentando boa performance;
- O SIA é ideal para ser utilizado com técnicas eletroquímicas que exigem um estágio de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo antes da medida, como técnicas de stripping. Determinação de metais pesados em diferentes matrizes

pode ser realizada por stripping anódico sendo economicamente mais viável que empregando espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, por exemplo;

- A união da alta sensibilidade, obtida com detectores amperométricos, com a seletividade dos biosensores ou imunossensores possibilita a automação de análises em amostras complexas como alimentos, biológicas e farmacêuticas;
- A sensibilidade do método é principalmente associada ao uso do detector e, procedimentos automatizados simples podem ser implementados;
- O uso do SIA possibilita a determinação simultânea utilizando um arranjo de vários detectores eletroquímicos com alta precisão e boa exatidão.

Podemos citar alguns trabalhos que descrevem o uso de detectores eletroquímicos. Lima et al (2004) desenvolveu sistema analítico baseado na união do SIA à cela de difusão de gás para determinação de uréia em leite, onde a uréia é enzimaticamente hidrolisada pela urease e em seguida convertida à amônia. Neste trabalho são realizados dois tipos de detecção: espectrofotométrica e condutométrica. Outro exemplo de determinação empregando condutometria associada a SIA foi a determinação de cloreto em leite, desenvolvido por Silva et al, (1999). Neste trabalho os interferentes presentes na amostra foram eliminados no interior do sistema utilizando uma pequena cela de diálise, proposta inicialmente por Ivaska e Ruzicka (1993). A associação de SIA a biosensores e detecção amperométrica tem sido reportada na literatura para monitoramento on-line e análises

simultâneas de fármacos e íons de importância ambiental (Stefan et al, 2004; Miro et al, 2004-a; Lapa et al, 2003; Stefan et al, 2002; Stefan et al, 2000; Crespi et al, 1995).

As primeiras análises utilizando o SIA associado a técnicas voltamétricas foram realizadas para determinação de metais empregando voltametria de redissolução e pulso diferencial. Brice et al (1995) desenvolveu método para especiação de selênio empregando injeção seqüencial e voltametria de redissolução catódica. Ivaska e Kubiak (1997) utilizaram SIA para estudos envolvendo íons metálicos empregando voltametria de redissolução anódica e eletrodo de carbono vítreo com filme fino de mercúrio. O filme de mercúrio formado sobre o eletrodo de carbono vítreo, bem como as determinações dos íons metálicos foram realizadas on-line. A metodologia descrita foi empregada por Silva e Masini (2000) para determinação de Cu, Pb, Cd, e Zn em amostras de sedimentos de rios. Relatos sobre voltametria de redissolução anódica ou catódica associada ao sistema de injeção seqüencial para monitoramento de íons com importância ambiental e compostos orgânicos como fármacos são descritos na literatura (Cerdeira et al, 2001; Brach-Papa et al, 2004; Miro et al, 2004-b; Economou e Voulgaropoulos, 2003; Diab et al, 2003; Kubiak et al, 2001).

Trabalhos recentes, desenvolvidos nesta tese, relatam o uso de voltametria de onda quadrada associada a injeção seqüencial para determinação do herbicida atrazina em amostras de águas e solo. Nestes trabalhos, verificou-se que a sensibilidade obtida por onda quadrada é maior que a obtida por detecção amperométrica, embora a atrazina apresente comportamento irreversível.

2- OBJETIVOS

- Desenvolver metodologias em modo estático e em fluxo para determinação de atrazina usando detectores eletroquímicos, além de avaliar comparativamente o desempenho desses detectores frente a detectores óticos de absorção molecular na região do ultravioleta;
- Avaliar processos de interação da atrazina com solos;
- Estudar possível lixiviação da atrazina através do solo a partir de soluções com força iônica controlada em diferentes pHs, utilizando isothermas de adsorção;
- Aplicar a metodologia proposta a amostras de águas naturais e extratos de solos.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Materiais e Reagentes Utilizados

3.1.1- Reagentes e Soluções

- Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.), e suas soluções foram preparadas com água desionizada obtida pelo sistema Simplicity 185 da Millipore acoplado a lâmpada UV, em etanol e metanol da marca J.T. Backer;
- Solução estoque de atrazina $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Riedel de Haën, pureza >99%) dissolvida em etanol da marca J.T. Backer;
- Soluções estoque $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos metabólitos da atrazina desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA), didesalquilatrazina (DEDIA) dissolvidos em metanol e hidroxiatrazina (AT-OH), previamente dissolvida em HCl e em seguida diluída em metanol. Os reagentes sólidos foram adquiridos da Chem Service com grau de pureza maior que 99%;
- Solução estoque de tampão Britton-Robinson (BR) 400 mmol L^{-1} foi preparada a partir da mistura de ácido fosfórico ($\text{p}K_a$ 2,14; 7,20 e 12,15), ácido acético ($\text{p}K_a$ 4,75) e ácido bórico ($\text{p}K_a$ 9,24; 12,74 e 13,80), sendo todos os reagentes da Merck;
- Tampão BR 40 mmol L^{-1} : Mistura contendo ácido fosfórico, ácido acético e ácido bórico; preparada a partir da solução estoque, tendo o pH ajustado por adição de solução de hidróxido de sódio (Merck) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ até $\text{pH}=2,0$;
- Solução de hidróxido de sódio $0,20 \text{ mol L}^{-1}$;
- Solução estoque de nitrato de sódio (Merck) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Acetato de amônia (Merck) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Solução estoque de atrazina $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ preparada em água desionizada;

- Solução de atrazina $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 80 mmol L^{-1} + NaNO_3 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$;
- Cloreto de cálcio (Merck) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Cloreto de potássio (Merck) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Ácido sulfúrico (Merck) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Ácido nítrico (Merck) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Nitrogênio ultrapuro ($\text{O}_2 < 2 \mu\text{g mL}^{-1}$), da Air Products;
- Hélio ultra puro ($\text{He} > 99,999$), da Air Products;
- Solução de ácido húmico (Aldrich) 200 mg L^{-1} ;
- Solução de ácido húmico (30 mg L^{-1}) isolado a partir de vermicomposto (Colombo, 2005);
- Solução de ácido fúlvico (30 mg L^{-1}) isolado a partir de vermicomposto (Colombo, 2005);
- Acetonitrila (J.T. Backer).

3.1.2- Equipamentos e Acessórios

- Tubos de polipropileno da Corning com capacidade de 15 mL;
- Membrana de filtração Millipore de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$;
- Balança analítica, METTLER modelo H10, com resolução de 0,1 mg;
- Medidor de pH Metrohm 654 acoplado a eletrodo combinado de vidro Mettler Toledo HA405-60-88G-S7120 (referência de Ag/AgCl em KCl saturado);
- Potenciostato, modelo 263A, EG&G PAR;
- Eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio (HMDE) modelo 303A da EG&G;
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado);
- Eletrodo auxiliar um fio de platina;

- Cella de fluxo adaptada ao capilar de mercúrio (Abate et al, 2002);
- Incubadora orbital- Marconi, com controle de temperatura ($\pm 0,1$ °C);
- Bomba peristáltica Alitea XV;
- Cromatógrafo a líquido Shimadzu LC9A, equipado com detector UV SPD 6 AV, controlado pelo software LC Workstation Class-LC 10;
- Coluna SB C-18 Zorbax – HP de 150 x 4,6 mm com partículas de 3,5 μm , conectada a uma pré-coluna de C-18 Phenomenex;
- Sistema de Injeção Seqüencial FIALab 3500 (FIALab Instruments);
- Sistema de pré-concentração com capacidade para 10 cartuchos, Phenomenex;
- Cartucho C 18-E, 200 mg/3mL, Phenomenex.

3.2- Metodologia

3.2.1- Análise voltamétrica para metodologia em modo estático

As determinações foram realizadas empregando voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) como eletrodo de trabalho. Como referência utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e, para completar a cela de três eletrodos, um fio de platina foi utilizado como auxiliar (Figura 5).



Figura 5- (a) Eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), (b) eletrodo de referência Ag/AgCl, (c) eletrodo auxiliar de platina e (d) tubo usado para desaerar a solução com N₂.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, e as intensidades de corrente utilizadas para obtenção das curvas analíticas são resultado da subtração do sinal do voltamograma do branco dos sinais dos voltamogramas obtidos para atrazina. Os

voltamogramas foram tratados utilizando o programa Research Electrochemistry Software, modelo 270/250, da EG&G Princeton Applied Research. O fator de alisamento utilizado foi igual a 10 para todos os voltamogramas. O oxigênio foi removido passando corrente de gás nitrogênio nas soluções durante 2 minutos.

3.2.2- Obtenção das curvas de adição de padrão para determinação de atrazina por voltametria de onda quadrada (SWV) em modo estático

A determinação de atrazina nas amostras (sintéticas ou de águas naturais) foi realizada pelo método de adição de padrão, conforme é descrito a seguir: a um volume de 8,00 mL da amostra foram adicionados 2,00 mL de tampão BR 200 mmol L⁻¹. Esse procedimento gerou solução de amostra em tampão BR 40 mmol L⁻¹.

Uma alíquota de 5,00 mL da solução da amostra foi adicionada a cela eletroquímica e a esse volume foram realizadas adições de 20, 40, 60, 100, 150 e 200 µL de solução de atrazina 5,0 µg mL⁻¹ preparada em tampão BR 40 mmol L⁻¹. As concentrações geradas foram calculadas considerando os volumes adicionados.

3.2.3- Análise cromatográfica

As análises por HPLC foram realizadas em modo de eluição isocrático com a fase móvel constituída por 50 % (v/v) em solução tampão ácido acético/acetato de amônio 2,5 mmol L⁻¹ (pH= 4,5) e acetonitrila. Ambas as soluções foram filtradas em membrana PTFE 0,45 µm. Gás hélio (Air Products) foi utilizado para desaerar as soluções. As análises foram realizadas a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. O detector UV utilizado monitorou

absorbância em 220 nm. Nessas condições o tempo de retenção para atrazina foi igual a 4,2 minutos.

3.2.4- Amostras de águas

As amostras de águas foram coletadas no estado de São Paulo nos Rios Taiapuêba-Açu localizado entre os municípios de Mogi das Cruzes e Suzano, Taiapuêba-Mirim e Balainho, afluentes do Taiapuêba-Açu, e por fim no Canal Jundiá-Taiapuêba (Milani, 2004). A água foi filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 µm e estocada em recipientes de polietileno a 4 °C. O pH das águas variou entre 7,2 e 7,5. As amostras foram analisadas utilizando o procedimento de adição de padrão. Os experimentos de recuperação foram também feitos por adição de padrão após ser adicionada concentração conhecida de atrazina às amostras.

3.2.5- Amostragem do solo

As amostras de solo foram coletadas na fazenda experimental da Escola Superior de Agricultura Luiz Queiróz (ESALQ) em Piracicaba-SP. A coleta foi realizada com o apoio do grupo do Prof. Dr. Godofredo César Vitti da Divisão de Fertilidade de Solos. Numa área de aproximadamente 500 m² foram escolhidos quatro pontos, com histórico prévio da ausência de herbicidas, nos quais foram coletadas em cada um dos pontos 15 amostras, com o auxílio de uma sonda de aço inox, a uma profundidade de 20 cm.

As 60 amostras foram acondicionadas em sacos plásticos resultando um total de aproximadamente 2 Kg de solo úmido. No laboratório o solo foi homogeneizado, peneirado utilizando peneira de 10 mesh e a amostra resultante foi mantida em dessecador.

3.2.6- Obtenção das soluções de extrato de solo em CaCl_2 , KCl , HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

As amostras em extrato de solo foram preparadas, de acordo com a Tabela 2, em tubos plásticos de centrífuga, utilizando a relação de $1,000 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de solo para total de $5,00 \text{ mL}$ de solução, relação recomendada pela Organization for Economic Cooperation and Development (OECD, 2000) para estudos de adsorção.

Após pesar o solo e adicionar as quantidades adequadas de solução de atrazina $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ e CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ conforme a Tabela 2, as amostras foram agitadas durante 24 horas em incubadora a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, esperou-se a decantação do solo e o sobrenadante foi removido cuidadosamente e filtrado em membrana de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Foram transferidos 2 mL dessa solução para tubo ao qual foram adicionados 2 mL tampão BR 80 mmol L^{-1} e NaNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, resultando em solução contendo extrato de solo em tampão BR 40 mmol L^{-1} e NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH} = 2,00 \pm 0,05$.

3.2.7- Obtenção da curva analítica em extrato de solo em CaCl_2 , KCl , HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

Para corrigir efeitos de matriz, a curva de calibração foi preparada no mesmo meio usado para os experimentos. Para preparar a solução padrão da matriz em meio de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a cerca de $10,000 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de solo foram adicionados $49,5 \text{ mL}$ de água desionizada mais $0,5 \text{ mL}$ de CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Essa suspensão foi agitada por 24 horas em incubadora a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este tempo, esperou-se pela decantação da solução que em seguida foi filtrada em membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e usada para obter a

curva analítica, conforme a Tabela 3. Procedimento similar foi realizado para obter os extratos em meio de KCl, ou HNO₃, ou H₂SO₄ (Tabela 3).

Para comparação, os padrões foram preparados em tampão BR 40 mmol L⁻¹ e NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹ com pH = 2,00 ± 0,05, usando água desionizada.

Tabela 2- Esquema de preparo das amostras com massa = 1,000 g ± 0,001g

mostras	C atrazina ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	V atrazina 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (μL)	V *CaCl₂ 1 mol L⁻¹ (μL)	V água (μL)
P _{branco}	0	0	50	4950
P1	0,25	62,5	50	4887,5
P2	0,50	125	50	4825
P3	1,0	250	50	4700
P4	2,0	500	50	4450
P5	4,0	1000	50	3950
P6	8,0	2000	50	2950
P7	12,0	3000	50	1950

*ou KCl ou HNO₃ ou (25 μL) de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

Tabela 3- Esquema de preparo dos padrões em extrato de solo

Pontos da curva ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	V (μL) Atrazina $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR $80 \text{ mmol L}^{-1} + \text{NaNO}_3 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	V (μL) tampão BR $80 \text{ mmol L}^{-1} + \text{NaNO}_3 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	V (μL) de extrato de solo em * $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$
Branco	0	2500	2500
0,10	50	2450	2500
0,25	125	2375	2500
0,50	250	2250	2500
1,0	500	2000	2500
2,0	1000	1500	2500
3,0	1500	1000	2500
5,0	2500	0	2500

ou KCl ou HNO_3 ou ($25 \mu\text{L}$) de $\text{H}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.8- Procedimento da análise voltamétrica em fluxo contínuo (CF-SWV)

As medidas eletroquímicas foram obtidas em cela de fluxo (Abate et al, 2002) (Figura 6) adaptada ao eletrodo de mercúrio modelo 303 A da EG&G empregando voltametria de onda quadrada. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) e um fio de platina, utilizado como eletrodo auxiliar, completaram a cela de três eletrodos.

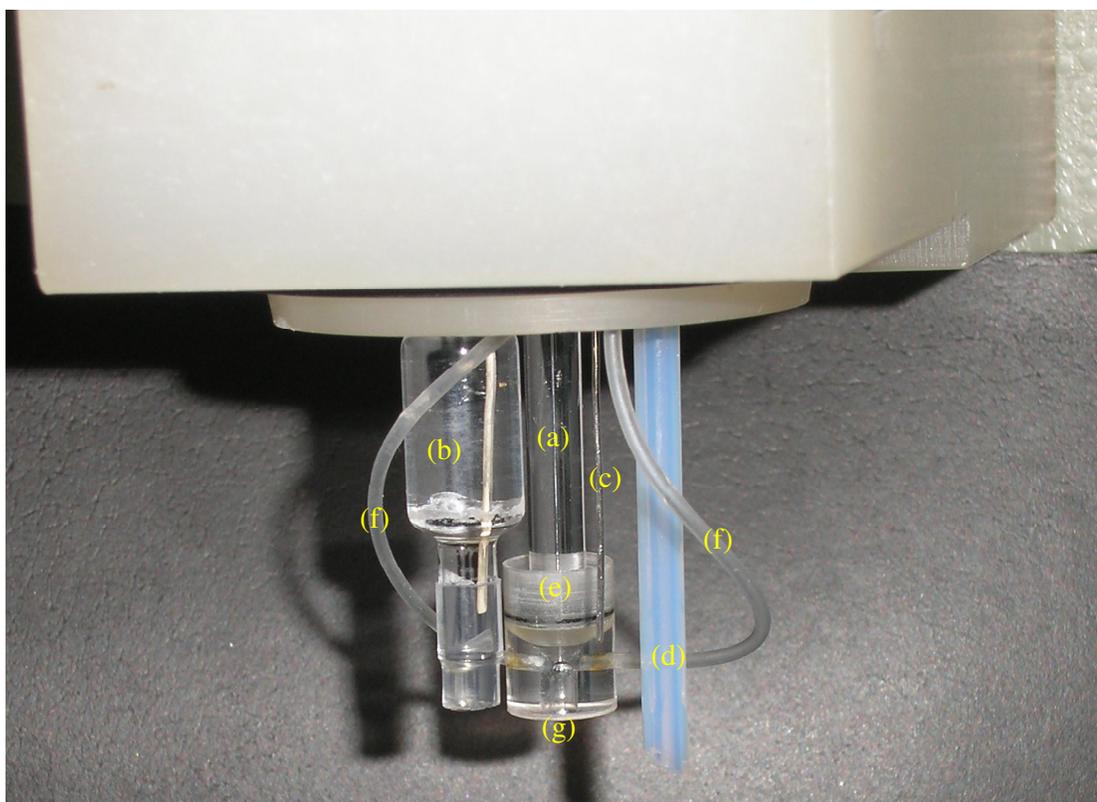


Figura 6- Cella de fluxo acoplada ao Eletrodo de mercúrio, modelo 303A, EG&G PAR, (a) Eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), (b) eletrodo de referência Ag/AgCl, (c) eletrodo auxiliar de platina, (d) tubo usado para desaerar à solução com N₂, (e) cela de fluxo, (f) entradas de solução e (g) saída de solução e descarte das gotas de Hg.

Após desaerar com N₂, a solução foi conduzida à cela de fluxo com auxílio de uma bomba peristáltica, a uma vazão de 0,47 mL min⁻¹. A Figura 7 ilustra o equipamento utilizado para realização das determinações. O potenciostato foi programado com um

tempo de 40 s antes da determinação, tempo necessário para que a solução alcançasse o detector. Após esse tempo a gota de mercúrio era trocada e depois de um tempo de equilíbrio de 5 s o potencial foi varrido entre $-0,5$ e $-1,2$ V a uma frequência de 350 Hz e 25 mV de altura de pulso. O excesso de solução contido na cela eletroquímica foi retirado com o auxílio da mesma bomba peristáltica, visando o controle do nível de solução.



Figura 7- Potenciostato 263 A da EG&G acoplado ao Eletrodo de mercúrio, modelo 303A, EG&G PAR e bomba peristáltica Alitea XV.

3.2.9- Obtenção das soluções de amostra em CaCl_2 , KCl , HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ para construção das isotermas de adsorção e análise por SIA-SWV.

Os pontos das isotermas para atrazina em solo foram obtidos de acordo com o esquema mostrado na Tabela 2. Pesou-se $(1,000 \pm 0,001)\text{g}$ de solo para total de 5,00 mL de

solução de atrazina em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado para ajustar a força iônica do meio. O mesmo procedimento foi aplicado para o estudo em meio de KCl , HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

Após pesar o solo e adicionar as quantidades adequadas de solução de atrazina $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ e CaCl_2 , KCl , HNO_3 ou H_2SO_4 1 mol L^{-1} para obtermos os pontos das curvas de adsorção, conforme Tabela 2, as amostras foram agitadas durante 24 horas em incubadora a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida esperou-se decantação do solo e o sobrenadante foi removido cuidadosamente e filtrado em membrana de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Foram transferidos $2,00 \text{ mL}$ dessa solução para tubo de polietileno ao qual foram adicionados $2,00 \text{ mL}$ de tampão BR 80 mmol L^{-1} e NaNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, resultando em solução contendo a amostra em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2$, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.10- Obtenção das curvas analíticas utilizadas nos estudos de adsorção por SIA-SWV.

Para corrigir os efeitos de matriz, as curvas de calibração foram preparadas nos mesmos meios utilizados nos experimentos de adsorção. As curvas analíticas foram obtidas pesando-se $10,000 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de solo aos quais foram adicionados $49,5 \text{ mL}$ de água desionizada mais $0,5 \text{ mL}$ de CaCl_2 1 mol L^{-1} , ou KCl 1 mol L^{-1} , ou HNO_3 1 mol L^{-1} . A solução em H_2SO_4 foi obtida pela adição $49,75 \text{ mL}$ de água desionizada mais $0,25 \text{ mL}$ de H_2SO_4 1 mol L^{-1} a $10,000 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de solo. As suspensões foram agitadas em incubadora a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e, após esse tempo, esperou-se pela decantação da solução que em seguida foi filtrada em membrana de acetato celulose com porosidade $0,45 \mu\text{m}$ e usada para obter as curvas analíticas, conforme a Tabela 3.

3.2.11- Procedimento empregado para determinação da concentração de atrazina livre nos estudos de adsorção empregando SIA-SWV.

O sistema SIA foi utilizado associado ao eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) para a determinação de atrazina livre nos estudos de adsorção. O esquema da instrumentação utilizada neste estudo pode ser observado na Figura 8. Os principais componentes do SIA consistem em uma bomba de pistão acoplada a uma seringa com capacidade máxima de 5,0 mL e uma válvula rotatória de oito portas. A bobina coletora foi confeccionada com 3 m de tubo de teflon (politetrafluoroetileno-PTFE) com 0,8 mm de diâmetro interno. Utilizou-se tubo de PTFE com 27 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno para conectar a cela de fluxo à válvula rotatória. A bobina auxiliar de diluição/homogeneização era constituída de PTFE com 2,0 mm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. Todos os tubos conectados as portas eram constituídos de PTFE com 0,5 mm de diâmetro interno. Uma bomba peristáltica auxiliar (não mostrada na figura) foi mantida ligada continuamente para retirar o excesso de solução da cela de fluxo.

O procedimento empregado na metodologia para a determinação da atrazina por SIA-SWV seguiu as seguintes etapas: inicialmente foram aspirados 800 μL da solução transportadora (tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$, na presença de NaNO_3 0,25 mol L^{-1}) a 500 $\mu\text{L s}^{-1}$ para a seringa da bomba de pistão (Figura 8).

Em seguida, foram aspirados, seqüencialmente, com a válvula na posição 7, 100 μL de ar e depois com a válvula na posição 2, 500 μL de padrão ou amostra a 50 $\mu\text{L s}^{-1}$. Então, um volume de 400 μL da solução foi dispensado em direção ao detector pela porta 3 a uma vazão de 50 $\mu\text{L s}^{-1}$. Durante esta etapa realizou-se a varredura de potencial de -600 a -1200 mV vs Ag/AgCl a 300 Hz e altura de pulso de 25 mV. Em seguida, com a válvula na posição 6 (descarte) são dispensados 500 μL (100 μL referentes a bolha

aspirada para separar a amostra da solução transportadora, 100 μL de amostra e 300 μL da solução transportadora). Esse procedimento garante que a bolha não atinja a cela de fluxo contendo o eletrodo de mercúrio. O restante de solução transportadora (500 μL) na seringa foi dispensado pela porta 3 a 100 $\mu\text{L s}^{-1}$, promovendo a lavagem da cela de fluxo. O procedimento descrito durou 19 s, que nos permite realizar aproximadamente 190 determinações por hora.

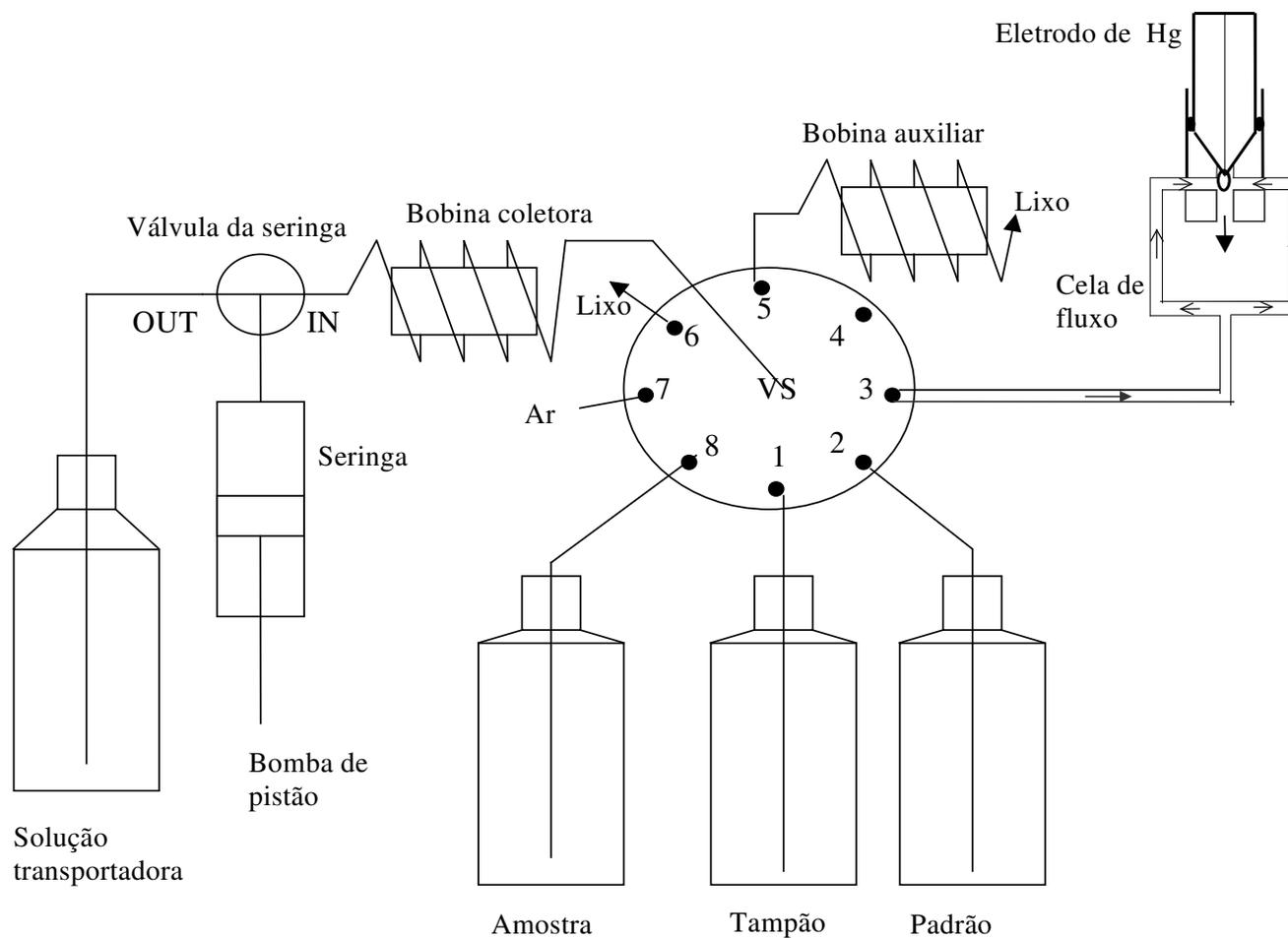


Figura 8- Esquema do sistema SIA-SWV para diluição em linha e detecção por SWV. A bobina coletora consiste num tubo de teflon de 3 m de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno. A bobina de diluição foi feita com tubo de polietileno de 30cm com 2mm de diâmetro interno VS = válvula seletora.

3.2.12- Obtenção da curva analítica a partir de padrões preparados em batelada para análise de atrazina em águas naturais por SIA-SWV

Todos os procedimentos foram baseados na ativação simultânea do SIA e do potenciostato. Enquanto o sistema de injeção seqüencial realizava os passos de amostragem e condicionamento da amostra, o potenciostato era programado de modo a sincronizar a passagem da zona homogênea da amostra com a varredura de potencial. A sincronização da varredura de potencial com a passagem da amostra através da cela de fluxo foi obtida manipulando o tempo de purga, que varia de acordo com o procedimento realizado.

O primeiro passo para determinação foi encher a bobina coletora e a cela eletroquímica (Figura 8) com solução transportadora (tampão BR 40 mmol L⁻¹ mais NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹). O tubo conectado a porta 2 da válvula seletora foi imerso na solução padrão e a curva de calibração foi obtida a partir de padrões contendo solução de atrazina entre 50 e 500 µg L⁻¹ preparados em tampão BR 40 mmol L⁻¹ na presença de NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹. O potenciostato e o SIA foram ativados simultaneamente e o tempo de sincronização, neste caso, foi igual a 27 s o que proporciona 133 determinações por hora. Durante este tempo, com a válvula da seringa na posição “OUT” (Figura 8), o SIA aspirou 1000 µL de solução transportadora a uma vazão de 500 µL s⁻¹. Em seguida com a válvula da seringa na posição “IN”, 100 µL de ar e 800 µL de solução do padrão foram aspirados, seqüencialmente, para a bobina coletora a 50 µL s⁻¹, a partir das portas 7 e 2 da válvula seletora, respectivamente. Então 700 µL da amostra foram dispensados em direção ao detector (porta 3) a 50 µL s⁻¹, enquanto a varredura de potencial era realizada entre -0,5 a -1,2 V vs Ag / AgCl, a 300 Hz e 25 mV de altura de pulso. O excesso de solução padrão e bolha de ar contidos na bobina coletora foram enviados ao descarte (porta 6) e finalmente,

com a válvula seletora na porta 3 o restante do tampão foi dispensado a $100 \mu\text{L s}^{-1}$ para lavar o sistema.

3.2.13- Obtenção da curva analítica a partir da diluição em linha de um único padrão para análise de atrazina em águas naturais

O procedimento empregado para obtenção da curva analítica por diluição em linha por SIA-SWV seguiu as seguintes etapas: Primeiramente foram aspirados $1000 \mu\text{L}$ da solução transportadora (tampão BR 40 mmol L^{-1} em NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) para o interior da bomba de pistão (Figura 8). Formou-se então um monossegmento dentro da bobina coletora aspirando-se uma bolha de ar ($100 \mu\text{L}$), pela porta 7 da válvula seletora, seguindo-se a aspiração, respectivamente, pelas portas 1 e 2, de volumes apropriados de solução tampão (T) e solução padrão (P) e, por fim, a aspiração de outra bolha de ar ($100 \mu\text{L}$) pela porta 7. Nesse processo, o volume total ($800 \mu\text{L}$) de solução aspirado para a bobina coletora foi fracionado em quatro porções iguais, como representado na Figura 9. Este fracionamento permitiu uma melhor homogeneização da solução preparada dentro do monossegmento.

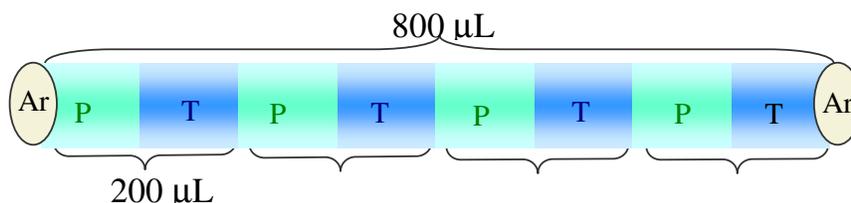


Figura 9 - Perfil do monossegmento formado por bolhas de ar, solução tampão BR 40 mmol L^{-1} em NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (T) e solução padrão de atrazina $500 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em tampão BR 40 mmol L^{-1} em NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (P)

Os volumes de solução padrão (P) $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e tampão (T) foram variados: 0/800, 40/760, 80/720, 120/680, 240/560, 480/320 e 800/0 (μL) gerando, respectivamente

concentrações de atrazina dentro do monossegmento de: 0, 25, 50, 75, 150, 300 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os 1000 μL referentes ao monossegmento e bolhas foram dispensados através da porta 5 para a bobina de diluição auxiliar a uma vazão de $50 \mu\text{L s}^{-1}$, promovendo a homogeneização da solução. Em seguida 850 μL desse volume foi re-aspirado para a bobina coletora, deixando uma das bolhas na bobina de diluição auxiliar. Então, um volume de 700 μL do monossegmento foi dispensado em direção ao detector pela porta 3 a uma vazão de $50 \mu\text{L s}^{-1}$, ficando a segunda bolha nos 150 μL restantes na bobina coletora. Durante esta etapa realizou-se a varredura de potencial de -500 a -1200 mV vs Ag/AgCl. Esse procedimento garante que nenhuma das bolhas atinja a cela de fluxo contendo o eletrodo de mercúrio. Em seguida 500 μL (referente a bolha de ar e solução transportadora) são dispensados pela porta 6 a $200 \mu\text{L s}^{-1}$. E por fim, o restante de solução na seringa foi dispensado pela porta 3 a $100 \mu\text{L s}^{-1}$, promovendo a lavagem da cela de fluxo. Esse procedimento teve duração de 85 s, o que permite alcançar frequência de amostragem igual a 42 determinações por hora.

3.2.14- Obtenção da curva de adição de padrão em linha para análise de atrazina em águas naturais.

O procedimento seguido, empregando SIA-SWV, foi similar ao descrito para obtenção da curva analítica, entretanto mais uma etapa foi acrescentada, na qual, pela porta 8 (Figura 8) a amostra (A) é aspirada seguindo o perfil mostrado na Figura 10.

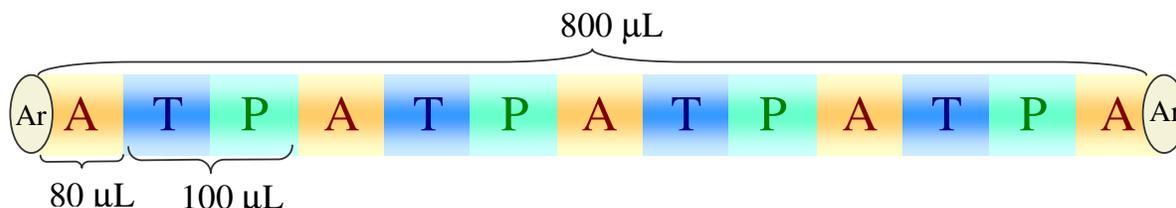


Figura 10 - Perfil do monossegmento formado por bolhas de ar, amostra (A), solução tampão BR 80 mmol L⁻¹ em NaNO₃ 0,50 mol L⁻¹ (T) e solução padrão de atrazina 500 µg L⁻¹ preparada em tampão BR 80 mmol L⁻¹ em NaNO₃ 0,50 mol L⁻¹ (P)

O volume do monossegmento foi de 800 µL formado pela combinação de volumes descritos na Tabela 4. Metade do monossegmento foi ocupado por amostra, a qual foi aspirada em cinco zonas de 80 µL intercaladas por quatro zonas de solução tampão BR 80 mmol L⁻¹ em NaNO₃ 0,50 mol L⁻¹ mais solução padrão de atrazina 500 µg L⁻¹ preparada em tampão BR 80 mmol L⁻¹ em NaNO₃ 0,50 mol L⁻¹ com volumes apropriados que permitiram a obtenção da curva de adição de padrões. O procedimento realizado teve tempo de duração igual a 98 s, o que permitiu uma frequência de amostragem de 37 determinações por hora.

Tabela 4- Volumes de amostra, padrão e solução transportadora aspirados para determinação de atrazina por adição de padrão em linha.

Ponto	Volume de amostra (µL)	Volume de solução transportadora (µL)	Volume de padrão (µL)	Concentração de atrazina nos padrões (µg L ⁻¹)
1	400	400	0	0
2	400	320	80	50
3	400	280	120	75
4	400	240	160	100
5	400	160	240	150

3.2.15- Estudo de adsorção de AT, DEA, DIA, AT-OH e PROP em cartucho de extração em fase sólida (SPE) C-18.

O estudo de extração e pré-concentração foi conduzido utilizando cartucho de extração com C-18 como fase sólida. Dentre as fases comerciais disponíveis mais utilizadas está o grupo octadecilsilano (C-18) quimicamente ligado à sílica (Lanças, 2004), o qual tem sido comumente reportado em estudos na literatura para pré-concentrar as triazinas (Sabik et al., 1995; Dean et al., 1996; Carabias-Martínez et al., 2002).

Os cartuchos C-18 (200 mg / 3mL) foram inicialmente condicionados com 10 mL de solução tampão de acetato de amônio $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 4,5, utilizando-se sistema de pré-concentração com capacidade para 10 cartuchos. A vazão foi mantida em torno de 2 mL min^{-1} . Foi mantido um fino filme da solução tampão na superfície do disco de polietileno (proteção sobre a fase C-18), sendo em seguida eluídos 3 mL de acetonitrila, por três vezes consecutivas. Em seguida toda a acetonitrila foi aspirada, e mais 10 mL de solução tampão foram eluídos pelo cartucho, sendo mantido um filme na superfície do disco de polietileno, como anteriormente. Foram eluídos através do cartucho 500 mL de solução da amostra de água previamente tamponada com tampão acetato de amônio $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e fortificada com $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina. A atrazina absorvida foi eluída utilizando 2,0 mL de acetonitrila. Em seguida a acetonitrila foi evaporada com nitrogênio e a amostra avolumada para 5,00 mL em tampão BR 40 mmol L^{-1} na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. O procedimento permitiu concentrar a amostra 100 vezes em relação a concentração inicial. As determinações foram realizadas empregando SIA-SWV a 300 Hz, altura de pulso de 25 mV e vazão igual a $50 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$.

Para o estudo dos interferentes desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA), 2-hidroxiatrazina (AT-OH) e propazina, passou-se através do cartucho 50,0 mL de solução mista contendo a atrazina e os quatro compostos estudados, cada um em concentração de

2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, com vazão aproximada de 2 mL min^{-1} , tamponada com solução tampão de ácido acético e acetato de amônio 2,5 mmol L^{-1} (pH 4,5). Em seguida os compostos foram removidos da fase sólida com 2,0 mL de acetonitrila diretamente para balão volumétrico de 5,00 mL. Adicionou-se solução tampão de acetato de amônio e ácido acético pH 4,5 de modo a propiciar concentração 2,5 mmol L^{-1} , e após completar o volume, as soluções obtidas foram filtradas em membrana Millex 0,45 μm , e analisadas empregando HPLC de acordo com procedimento descrito no item 3.2.3.

3.2.16- Tratamento de dados para as isotermas de adsorção

Os dados obtidos foram tratados utilizando a equação linearizada de Freundlich:

$$\log \frac{x}{m} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

onde,

x = massa soluto adsorvido (μmol);

m = massa de sólido (adsorvente) Kg;

K_f = coeficiente de partição de Freundlich e indica a capacidade de adsorção;

C_e = Concentração do soluto em solução, no equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

n = representa a intensidade da adsorção, sendo que $0 < 1/n < 1$.

3.2.17- Processo de silanização do capilar de vidro

O processo de silanização consiste na fixação de moléculas covalentemente em superfícies, sendo que diferentes grupos funcionais podem fazer parte das estruturas moleculares ancoradas (Leyden e Collins, 1980). O agente silanzante é escolhido de

acordo com o grupo orgânico contido na extremidade da cadeia, que ainda pode sofrer novas reações aumentando o número de espécies imobilizadas (Arakaki e Aioldi, 1999). No processo de silanização do capilar de vidro o dimetildiclorosilano foi utilizado como agente silanizante. O mercúrio fica retido no interior do capilar devido a interações de Van der Waals com o grupo presente na extremidade do dimetildiclorosilano.

O procedimento de silanização sobre a superfície do capilar de vidro seguiu as seguintes etapas:

- Lavar a superfície do capilar com HNO_3 1 mol L^{-1} para retirar qualquer vestígio de mercúrio;
- Enxaguar com água desionizada para retirar o ácido;
- Enxaguar com metanol;
- Aspirar o dimetildiclorosilano através do capilar 10 vezes;
- Levar a estufa à 60°C por 24 horas.

Quando a superfície silanizada era exposta por muito tempo a soluções com caráter básico, a gota de mercúrio perdia aderência e caía. Quando isso ocorria o processo de silanização era repetido. Leyden et al (1980) observou que a silanização em múltiplas camadas resulta em produtos instáveis sob condições alcalinas de pH.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Determinação de atrazina em águas naturais e formulação comercial empregando voltametria de onda quadrada (SWV) com eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE)

Nesta parte do trabalho será abordada a otimização de parâmetros instrumentais para determinação de atrazina empregando voltametria de onda quadrada com eletrodo de gota pendente de mercúrio em águas de rios e formulações comerciais, empregando metodologia em modo estático, conforme descrito no item 3.2.1. As medidas voltamétricas realizadas permitiram avaliar comparativamente as técnicas de pulso diferencial e onda quadrada, reversibilidade do sistema, bem como condições adequadas para determinação da atrazina por SWV.

A metodologia desenvolvida foi aplicada a amostras de águas de rios do estado de São Paulo, nas quais foi adicionada quantidade conhecida do herbicida ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). O percentual de recuperação variou entre 92 e 116 %. Adicionalmente observou-se boa concordância entre os resultados obtidos pelo método proposto e HPLC.

4.1.1- Eletroquímica da atrazina

A Figura 11 mostra voltamogramas cíclicos obtidos para solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} em pH 2,0 usando eletrodo de mercúrio (HMDE). Dois processos irreversíveis de redução foram observados em -800 e $-940 \text{ mV vs Ag/AgCl}$.

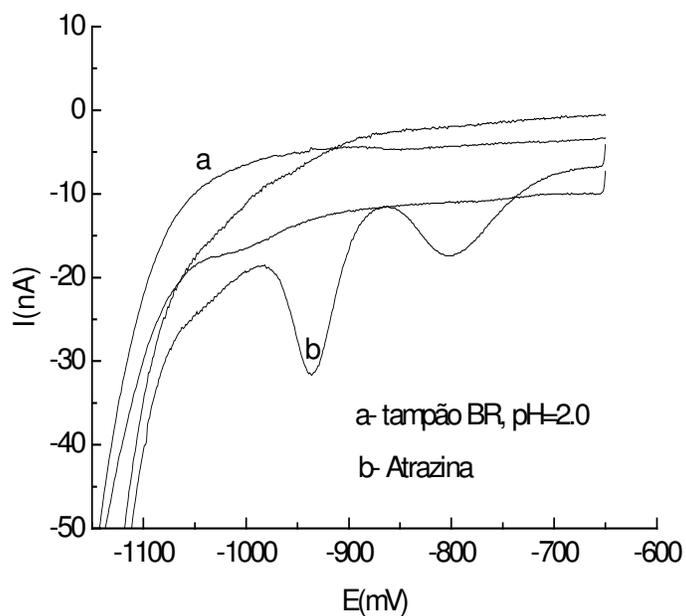


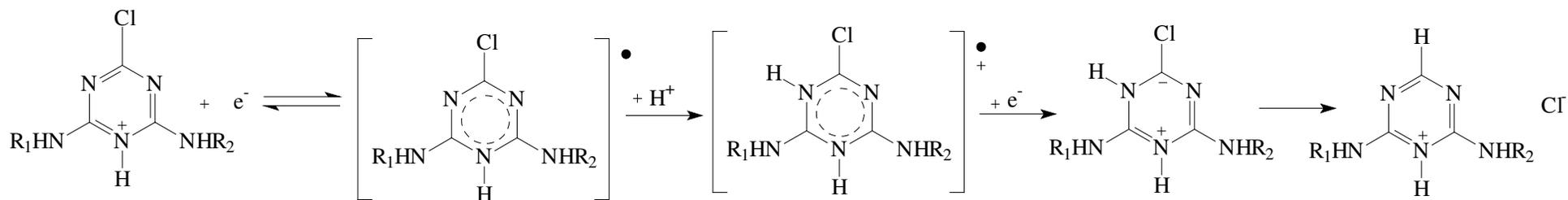
Figura 11 - Voltametria cíclica de uma solução $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$, a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

De acordo com Higuera et al (2003), a molécula de atrazina exibe dois principais processos de redução envolvendo dois elétrons, em meio ácido, acompanhados por um pré-pico em potenciais menos negativos e, por um pós-pico em potenciais mais negativos, os quais são precedidos da protonação da atrazina no nitrogênio do anel ($\text{pK} 1,68$). A $\text{pH} < 2$ o processo de redução é controlado por difusão, enquanto entre $\text{pH} 2$ e 4 a redução é cineticamente controlada pela protonação. Em valores mais elevados de pH a atrazina não é eletroativa (Pospisil et al, 1995).

O mecanismo de redução proposto na literatura para a eletrorredução da simazina (Figura 12) consiste, em primeiro lugar, na adição de dois elétrons ao anel triazínico gerando um intermediário instável que é estabilizado pela liberação de Cl^- . Observou-se nesta etapa que a variação do potencial de pico (E_p) com pH é linear e, o coeficiente angular apresentou variação de 60 mV por unidade de pH , o que caracteriza o

envolvimento de um próton no mecanismo da reação. Em seguida, por transferência de dois elétrons, o anel é reduzido nas posições 3-4 ou 4-5 (Higuera et al, 1999). Pospisil et al (1995) propôs um mecanismo similar para atrazina como rota alternativa na qual ocorre a clivagem do grupo etil, embora, de acordo com os autores, esta rota corresponda a apenas 20% do mecanismo global.

1ª etapa



2ª etapa

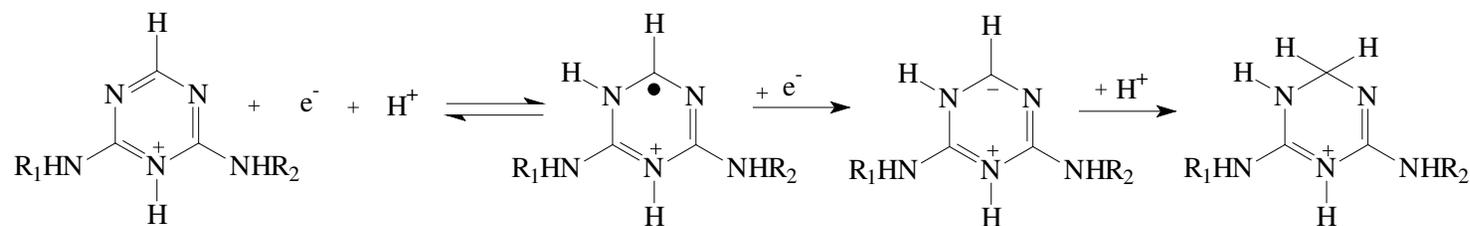


Figura 12- Mecanismo de redução da simazina em meio ácido, Higuera (1999)

A Figura 13 ilustra a influência do pH na altura da corrente de pico e no potencial de pico por voltametria de onda quadrada. A maior relação sinal/ruído foi obtida em pH 2,0, que está de acordo com valores encontrados na literatura por Vaz et al (1996) usando voltametria de pulso diferencial, cujo máximo foi encontrado em pH = 2,3. Adicionalmente o potencial de pico apresenta variação de 60 mV por unidade de pH, confirmando o envolvimento de um próton no mecanismo de redução da atrazina que está concordante com os resultados encontrados em estudos de eletrorredução para simazina (Higuera et al, 1999).

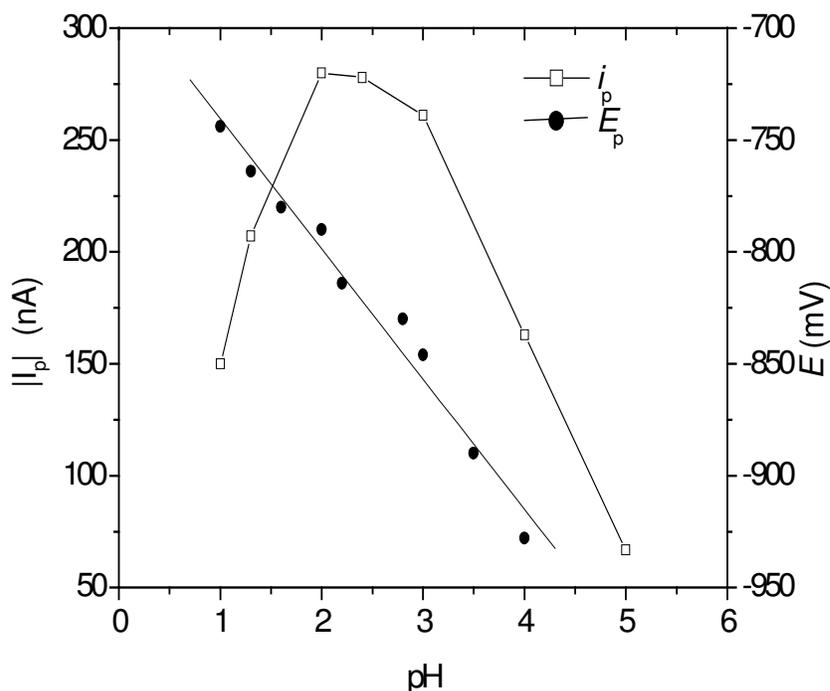


Figura 13- Influência do pH na corrente de pico e no potencial obtidos para solução de atrazina $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ a 60 Hz usando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).

4.1.2- Comparação entre as técnicas DPV X SWV

Foi realizada comparação entre as duas técnicas voltamétricas (voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada). As condições de trabalho para ambas as técnicas foram ajustadas de modo que fossem equivalentes, como podemos ver na Tabela 5.

Condições	DPV	SWV
Tempo de equilíbrio	15 s	15 s
Altura de pulso	25 mV	25 mV
Velocidade de varredura	20 mV s ⁻¹	-----
Frequência	-----	10 Hz
Incremento de potencial	2,0 mV	2,0 mV
Step Time (tempo que leva um ciclo)	100ms	1/f

Tabela 5 – Condições de trabalho empregadas em DPV e SWV

Em voltametria de onda quadrada a velocidade de varredura (V.V.) efetiva é dada pelo produto da frequência (f, ciclos por segundo dado em Hz) com a altura do degrau de potencial (ΔE em mV). Portanto, para termos a velocidade de varredura efetiva requerida, levando em conta a relação $V.V. = f(\text{Hz}) \times \Delta E(\text{mV})$, podemos fixar a frequência de trabalho f de modo que ΔE seja dependente deste valor. Por exemplo: no presente trabalho, para termos a velocidade de varredura igual à empregada por pulso diferencial (20 mV s⁻¹), fixamos f = 10Hz e, conseqüentemente, o incremento de potencial ΔE deve ser igual a 2 mV.

Os voltamogramas apresentados na Figura 14 mostram maior intensidade de corrente para atrazina quando utilizamos voltametria de onda quadrada, mesmo com o processo de redução da atrazina sendo irreversível (Figura 11). A sensibilidade da técnica é aproximadamente duas vezes maior que o valor obtido por voltametria de pulso diferencial quando comparamos os coeficientes angulares obtidos para as curvas analíticas mostradas na Figura 14 ($S_{SWV}/S_{DPV} \cong 2,0$), além do tempo requerido para a obtenção de cada voltamograma ser menor que o correspondente obtido por pulso diferencial.

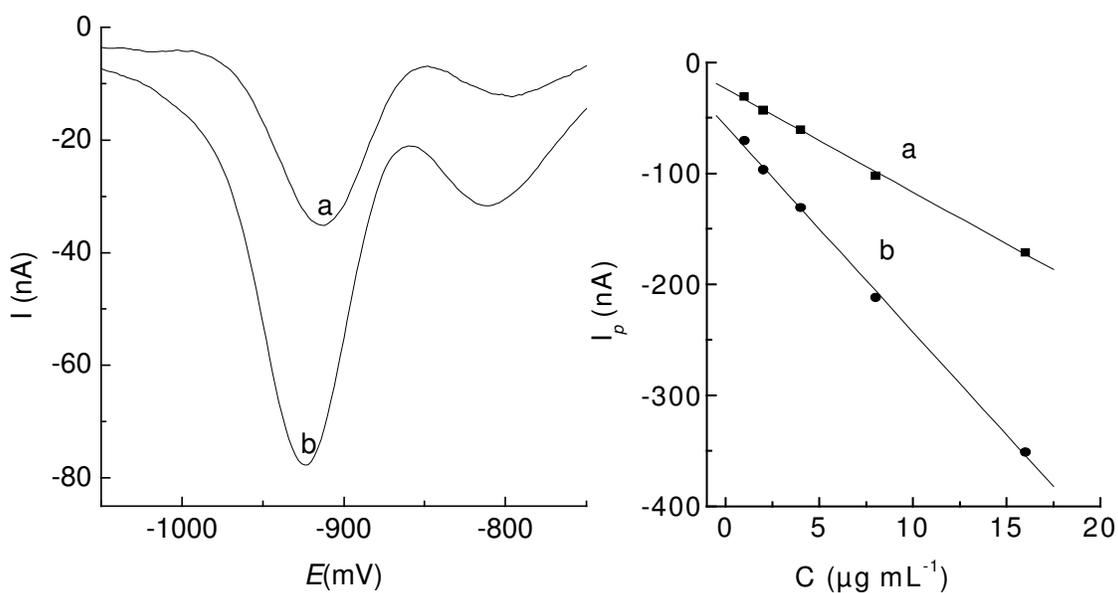


Figura 14- Comparação entre pulso diferencial (a) e de onda quadrada (b). Voltamogramas obtidos utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio com solução de atrazina $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$. À direita são mostradas curvas analíticas obtidas por DPV (a) e SWV (b) para atrazina com concentrações que variam de $1,0$ a $16 \mu\text{g mL}^{-1}$. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 5.

4.1.3- Influência do pH e frequência na corrente de pico de onda quadrada

Este estudo foi realizado usando solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ numa faixa de pH que variou entre 1,9 a 2,8, pois o estudo de pH revelou maior valor de sensibilidade para detecção de atrazina em pHs entre 2 e 3; as frequências variaram de 10 a 400Hz.

Os resultados obtidos, mostrados na Figura 15, revelam que há um aumento, em módulo, do valor da corrente de pico com o aumento da frequência, que se acentua a partir de 250Hz.

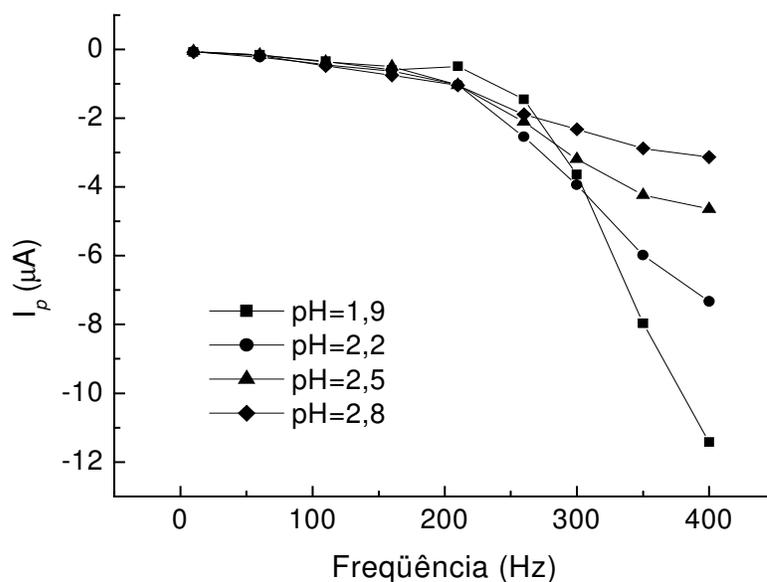
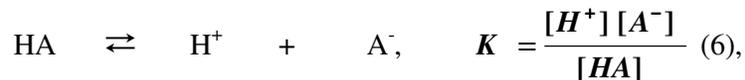


Figura 15- Influência do pH e frequência na corrente de pico de onda quadrada obtida para uma solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0.

A maior relação sinal/ruído é encontrada em pH = 1,9 e 400 Hz. De acordo com o mecanismo da reação, apresentado na Figura 12, a redução dos compostos triazínicos é

dependente da protonação do herbicida. Considerando que a atrazina possui $pK = 1,68$ podemos calcular a fração protonada da atrazina em $pH = 1,9$.

Em equilíbrio, temos:



onde K é a constante de ionização, $[H^+]$ é a concentração hidrogeniônica no equilíbrio, $[A^-]$ é a concentração de espécie não protonada e $[HA]$ a concentração da forma protonada da atrazina no equilíbrio.

Para calcularmos a fração protonada da atrazina ($pK = 1,68$) (Dean, 1996) a $pH = 1,9$, tomaremos como base de cálculo 1 mol L^{-1} para concentração analítica da atrazina, ou seja $[HA] + [A^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (7). Isolando $[A^-]$ na equação 7 e substituindo em 6, teremos:

$$K = \frac{[H^+](1 - [HA])}{[HA]} \quad (8) \Rightarrow \frac{K}{[H^+]} = \frac{1 - [HA]}{[HA]} \quad (9)$$

Substituindo os valores de $[H^+] = 10^{-1,9}$ e $K = 10^{-1,68}$ na equação (9) teremos:

$$1,66 = (1 - [HA]) / [HA],$$

$$1,66 [HA] = 1 - [HA],$$

$$2,66 [HA] = 1$$

$$[HA] = 0,38 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow 38 \%$$

$$[A^-] = 0,62 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow 62 \%$$

Levando em conta os cálculos verificamos que a fração protonada da atrazina em $pH 1,9$ corresponde a aproximadamente 38% de toda atrazina, maior que em valores de pH mais altos. Com isso, neste pH , há aumento da intensidade das correntes de pico relacionadas com a redução da atrazina. No entanto, para afirmar qual frequência fornece

maior sensibilidade, em $\text{pH} = 1,9$, e se é possível determinar atrazina nessa frequência, foram construídas curvas analíticas em frequências que variaram entre 10 e 400 Hz, neste referido pH. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir de $\text{LD} = 3 * \sigma_b / S$ e $\text{LQ} = 10 * \sigma_b / S$, onde σ_b é o desvio padrão de 15 medidas da corrente do branco, S é o coeficiente angular da curva analítica (Miller e Miller, 1988). O menor limite de detecção alcançado ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$) foi igual ao exigido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente no Brasil (CONAMA, 2005). A Figura 16 mostra a curva analítica obtida a 400 Hz na qual a sensibilidade máxima é alcançada.

A Figura 17 mostra voltamogramas das correntes direta, reversa e líquida obtidos a 10 e 400 Hz. A 10 Hz o sistema é irreversível e a 400 Hz apresenta comportamento reversível. De acordo com mecanismo proposto por Higuera (1999), ilustrado na Figura 12, durante o processo de redução dos compostos triazínicos há formação de um intermediário instável, que é estabilizado pela liberação de Cl^- . O processo reverso provavelmente se dá a partir da oxidação do intermediário que, por ser instável, precisa ser detectado rapidamente e para isso se faz necessário o uso de altas frequências de onda quadrada. Por este motivo observamos comportamento reversível em altos valores de frequência e irreversível em baixos valores de frequência de onda quadrada onde o intermediário não é detectado.

Tabela 6- Resultados de sensibilidade, LD, LQ, e faixa linear obtidos por SWV em modo estático, pH= 1, 9.

Frequências	$S \pm \sigma$ ($\mu\text{A mL } \mu\text{g}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
10Hz	0,052 ($\pm 0,001$)	0,999	0,08	0,27	0,3 a 10,0
60Hz	0,181 ($\pm 0,003$)	0,997	0,09	0,32	0,3 a 8,0
100Hz	0,213 ($\pm 0,007$)	0,993	0,25	0,85	1,0 a 10,0
200Hz	0,35 ($\pm 0,02$)	0,994	0,17	0,60	2,0 a 8,0
300Hz	13,7 ($\pm 0,3$)	0,999	0,002	0,007	0,02 a 0,3
400Hz	35,2 ($\pm 1,3$)	0,999	0,002	0,005	0,01 a 0,25

$$LD = 3 \sigma_b / S$$

$$LQ = 10 \sigma_b / S$$

σ_b = desvio padrão do branco

σ = desvio padrão do coeficiente angular

S = coeficiente angular da curva analítica.

Os resultados obtidos neste estudo, resumidos na Tabela 6, mostram que, de modo geral, a sensibilidade (coeficiente angular da curva) cresce com o aumento da frequência, com deslocamento da faixa linear de trabalho. Portanto, é possível determinar atrazina em várias faixas de concentração empregando voltametria de onda quadrada usando o artifício de variar a frequência para conseguir a faixa de concentração desejada.

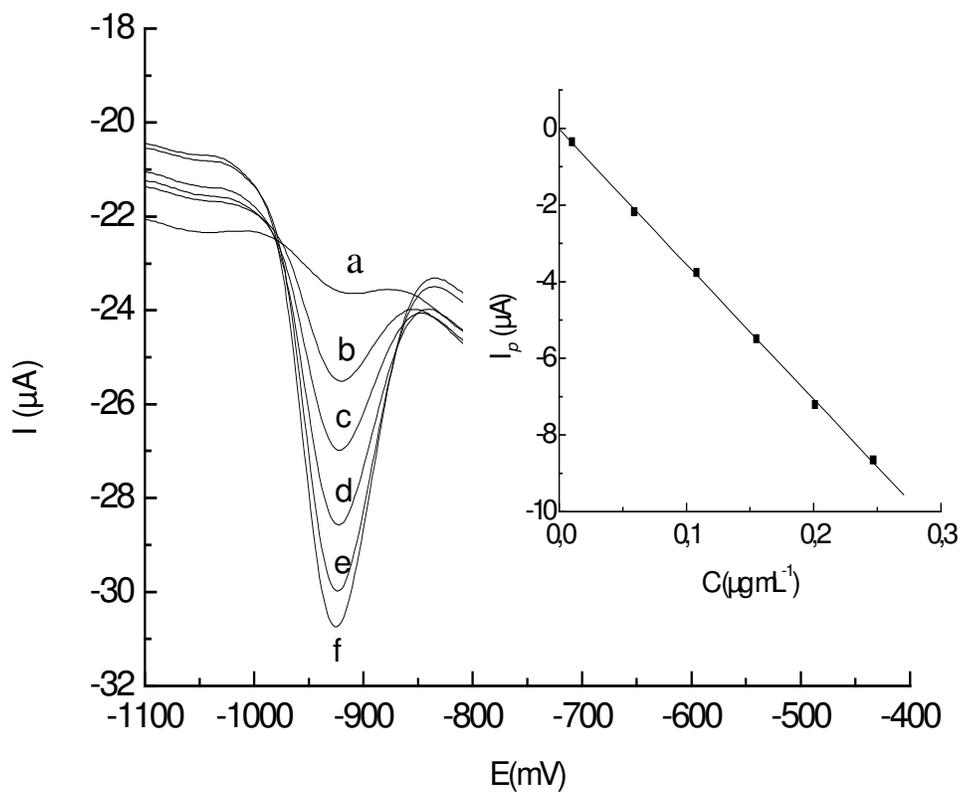


Figura 16- Voltamogramas de onda quadrada obtidos a 400Hz em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 1,9$, para soluções de atrazina com concentrações iguais a: 0,01 (a), 0,059 (b), 0,108 (c), 0,155 (d), 0,201 (e) e 0,247 (f) $\mu\text{g mL}^{-1}$. A curva analítica mostrada se ajusta a equação: $I_p = - (35,2 \pm 0,4) C - (0,03 \pm 0,4)$, com $R = 0,999$.

De 10 a 60 Hz, o método pode ser utilizado para determinação de atrazina em formulações comerciais e, entre 300 e 400 Hz, o método pode ser aplicado para amostras ambientais, tais como águas superficiais e extrato de solos.

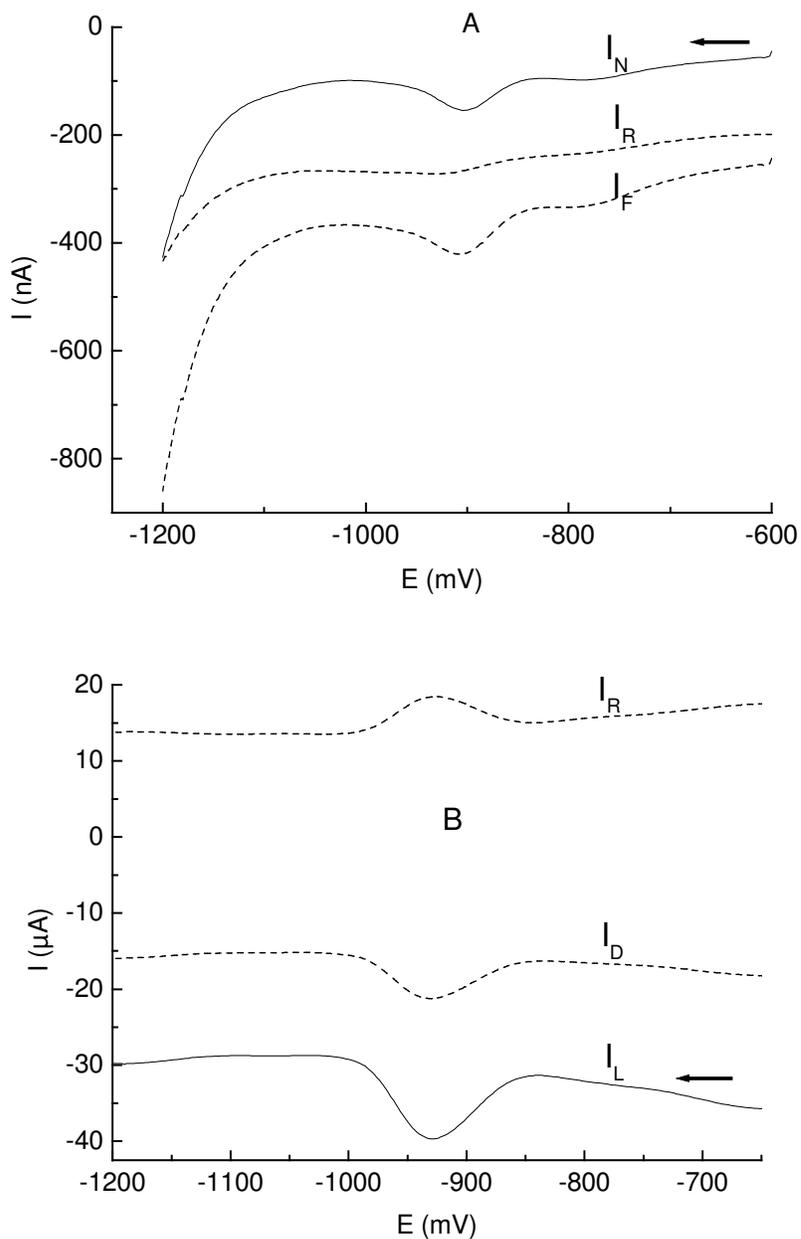


Figura 17- Comparação de voltamogramas das correntes direta (D), reversa (R) e líquida (L), obtidos por onda quadrada, a 10 Hz (A) e 400 Hz (B) para uma solução de atrazina $0,250 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$

4.1.4- Aplicação da metodologia a águas naturais e formulação de atrazina comercial

As amostras de águas foram coletadas no estado de São Paulo nos Rios Taiaçupeba-Açu localizado entre os municípios de Mogi das Cruzes e Suzano, Taiaçupeba-Mirim e Balainho, afluentes do Taiaçupeba-Açu, e por fim no Canal Jundiá-Taiacupeba. Em análise inicial nas condições otimizadas verificou-se que nenhuma das amostras continha quantidade detectável do herbicida. Em função disto, a exatidão do método foi avaliada inicialmente utilizando estudos de recuperação.

Os experimentos para recuperação de atrazina em águas foram realizados conforme procedimento experimental descrito no item 3.2.2 a partir da adição de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina à amostra tamponada de modo que a concentração final de tampão BR fosse 40mmol L^{-1} e o $\text{pH} = 2,0$. O procedimento de adição de padrão foi utilizado, uma vez que foi verificada perda do sinal analítico no experimento realizado na presença da amostra, como pode ser visto na Figura 18.

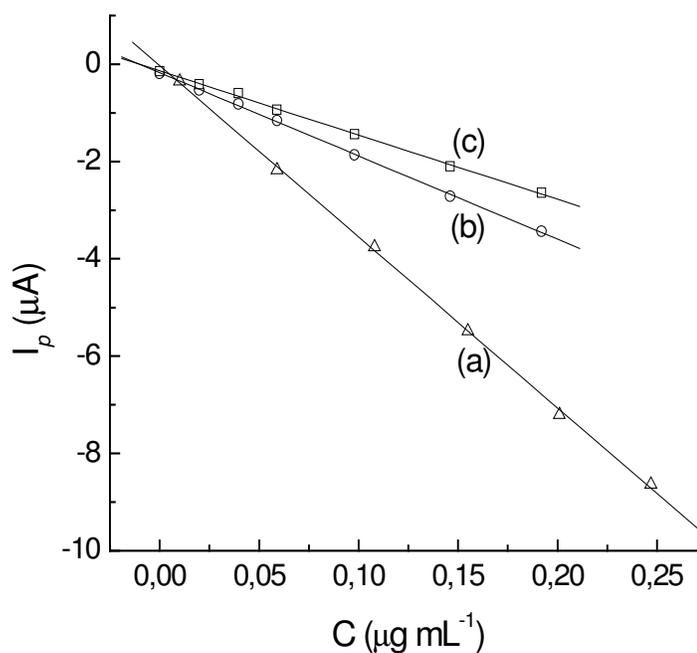


Figura 18- Curva analítica (a), curva de adição em amostra de água de rio (b) e curva de adição em água de rio com adição de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ de ácido húmico (c).

As medidas foram realizadas utilizando HMDE, a 400Hz de frequência, que permite trabalhar em concentrações mais baixas. A determinação da atrazina em amostra comercial foi realizada a 10 Hz, que por permitir trabalhar em faixas mais altas de concentração, dispensou várias diluições da amostra. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Vários autores (Wang, et al, 1991; Moreau-Kervevan e Mouvet, 1998; Martin-Neto et al, 2001; Armstrong et al, 1974) têm observado que a atrazina interage com o ácido húmico, principal componente orgânico natural em solos, águas e sedimentos. Esta interação é favorecida por um pH baixo que permite a formação de pontes de hidrogênio entre os nitrogênios do anel da atrazina e grupos carboxílicos protonados presentes nos ácidos húmicos (Armstrong et al, 1974). Para avaliar a influência da matéria orgânica natural na recuperação da atrazina as determinações também foram realizadas na presença de ácido húmico Aldrich ($5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$). Essa concentração corresponde a aproximadamente $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ de C, a qual é tipicamente encontrada em águas naturais.

Tabela 7- Resultados da recuperação de 10 µg L⁻¹ de atrazina realizado em amostras de águas de rios e determinação do teor da atrazina comercial 98%. Nas amostras 3, 5, 7 e 9 foi adicionado 5,0 µg mL⁻¹ de ácido húmico (AH).

Amostra		C encontrada ± σ (µg L ⁻¹)	% Recuperação
1	Tampão BR	10,2 ± 1,5	102
2	TAIA-AÇU	9,2 ± 0,8	92
3	TAIA-AÇU+AH	11,4 ± 0,8	114
4	TAIA-MIRIM	10,2 ± 0,9	102
5	TAIA-IRIM+AH	10,3 ± 1,6	103
6	BALAINHO	10,8 ± 1,1	108
7	BALAINHO+AH	9,3 ± 1,1	93
8	CANAL J.T.	10,2 ± 0,7	102
9	CANAL J.T.+AH	11,6 ± 1,8	116
10	Atrazina comercial	5100 ± 40	96,1

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram recuperações entre 92 e 116%. Observou-se também que não houve influência significativa nas recuperações com adição do ácido húmico, indicando que a interação entre este e a atrazina é lábil na escala de tempo do experimento realizado por voltametria de onda quadrada.

Para determinação do teor de atrazina comercial 98% foi utilizada frequência de 10 Hz uma vez que frequências mais baixas possibilitam trabalhar em faixa de concentração maior, evitando muitas diluições.

Para avaliar a exatidão do método proposto foi também realizado um estudo comparativo, no qual se adicionou $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina às amostras de águas que, posteriormente, foram analisadas empregando SWV e HPLC, técnica usual para a determinação de pesticidas. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8- Valores de concentração obtidos por SWV e HPLC

Amostra	SWV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	HPLC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	t experimental
1	24 ± 1	$24,25 \pm 0,08$	0,61
2	25 ± 1	$24,4 \pm 0,2$	1,41
3	26 ± 1	$24,5 \pm 0,3$	3,37
4	$25,5 \pm 0,8$	$24,4 \pm 0,1$	2,82

t crítico para nível de confiança igual 98% e 4 graus de liberdade = 3,75

Os valores obtidos foram tratados com teste t de acordo com Miller e Miller (1988) e para 98% de confiança, o valor de t calculado foi menor que o t crítico, portanto pode-se afirmar que não há evidência de diferenças significativas entre as médias das concentrações dos métodos empregados.

4.1.5- Estabilidade da atrazina em amostras de água

A estabilidade da atrazina nas amostras de água foi avaliada durante 14 dias (Figura 19). Adicionou-se $0,250 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina às amostras e, posteriormente, as alíquotas foram filtradas e analisadas por SWV e HPLC. No estudo feito por SWV observou-se decréscimo de 3 a 5% na corrente de pico para as amostras A₃ e A₄ durante a primeira

semana, mantendo-se constante na semana seguinte. Já as áreas obtidas por HPLC variaram aleatoriamente durante a primeira semana e sofreram decréscimo no 14º dia. Na análise realizada por HPLC observou-se que houve formação de desetilatrizona, produto de degradação da atrazina, nas amostras 3 e 4, sugerindo que a estabilidade do herbicida depende da natureza da amostra.

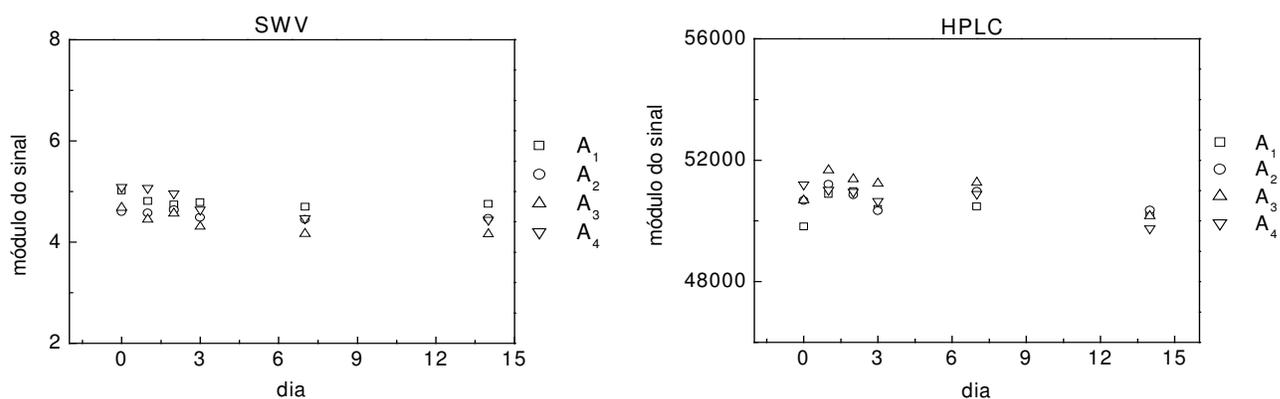


Figura 19 - Estabilidade das correntes de pico empregando SWV e HPLC observada para quatro amostras de águas de rios a partir da adição de $0,250 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina durante

4.1.6- Interferência dos metabólitos da atrazina

A atrazina no meio ambiente pode ser degradada química e biologicamente. O principal produto de degradação química é a 2-hidroxi-atrazina, enquanto que por degradação biológica podem ser produzidos desetilatrizona, desisopropilatrizona e didesalquilatrizona (Graymore et al, 2001).

A interferência dos metabólitos da atrazina foi avaliada utilizando solução contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina, na qual foi adicionada quantidade igual de cada metabólito. Os estudos foram realizados empregando SWV, a 400 Hz de frequência, utilizando como

eletrólito suporte tampão BR 40 mmol L⁻¹ a pH=2,0. Os metabólitos estudados (Figura 20) foram, desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA), didesalquilatrazina (DEDIA) e 2 – hidroxí-atrazina (AT-OH).

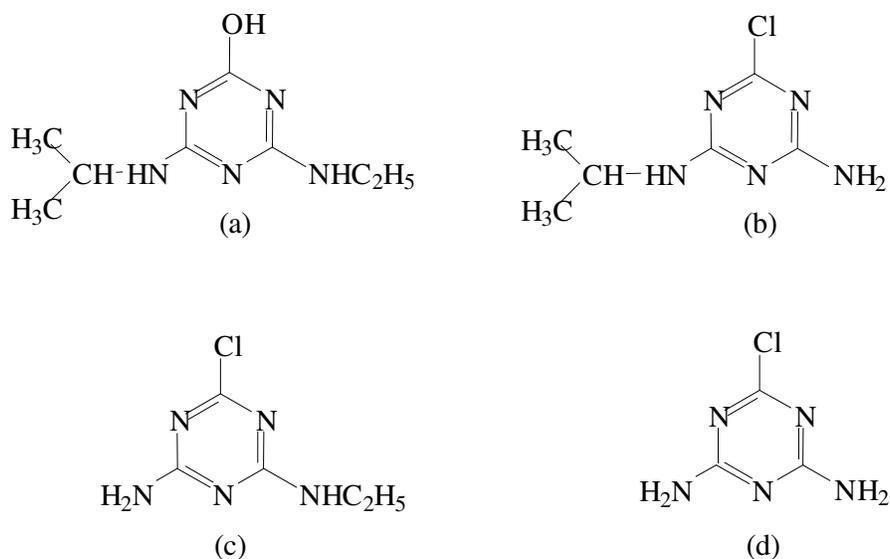


Figura 20- Principais metabólitos da atrazina: (a) 2 - hidroxí-atrazina (AT-OH), (b) desetilatrazina (DEA), (c) desisopropilatrazina (DIA) e (d) didesalquilatrazina (DEDIA).

Os resultados (Figura 21) mostraram que didesalquilatrazina e hydroxiatrazina não constituem em interferentes para atrazina por não serem eletroativos nas condições estudadas. A adição de 25 µg L⁻¹ de desetilatrazina e desisopropilatrazina representou acréscimo no sinal de 36 e 36,3%, respectivamente. Isto sugere que a eletroatividade destes compostos triazínicos é dependente da saída do átomo de cloro, bem como dos grupos alquila, uma vez que em DEDIA, apesar da presença do átomo de cloro, estas ramificações do anel estão ausentes.

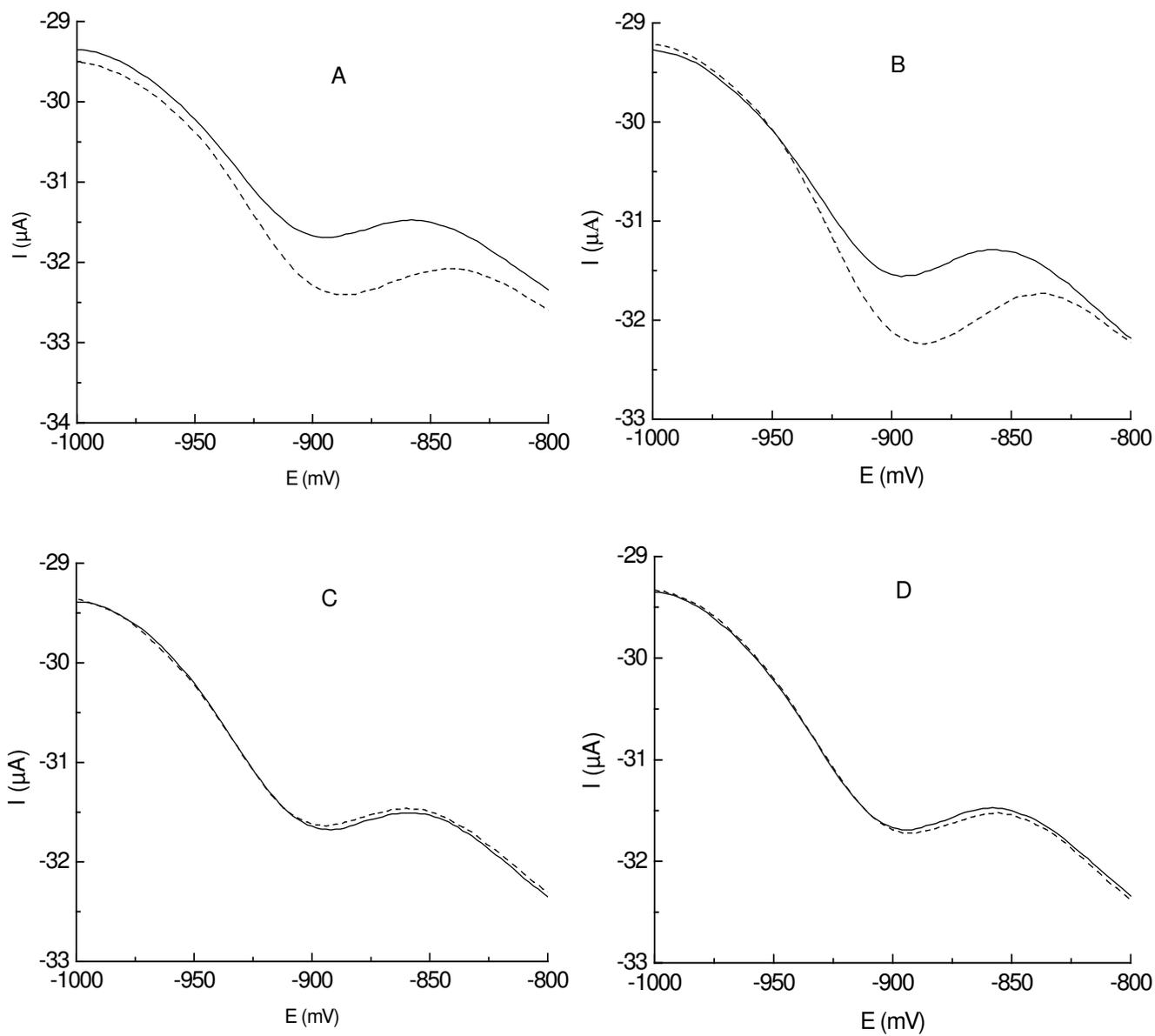


Figura 21- Voltamogramas obtidos para solução de atrazina $25 \mu\text{g L}^{-1}$ na ausência (—) e na presença (---) de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de desetilatrazina (A) desisopropilatrazina (B), hidroxiatrazina (C) e didesalquilatrazina (D).

4.1.7- Interferência de outros herbicidas

Foi testada a interferência dos herbicidas paraquat e diquat na determinação de atrazina. De acordo com os testes iniciais, realizados para determinar atrazina na presença desses herbicidas, observou-se que assim como a atrazina, ambos os herbicidas apresentaram atividade eletroquímica e que os potenciais de redução do paraquat e atrazina são praticamente iguais, como se observa na Figura 22, inviabilizando a quantificação da atrazina sem separação prévia.

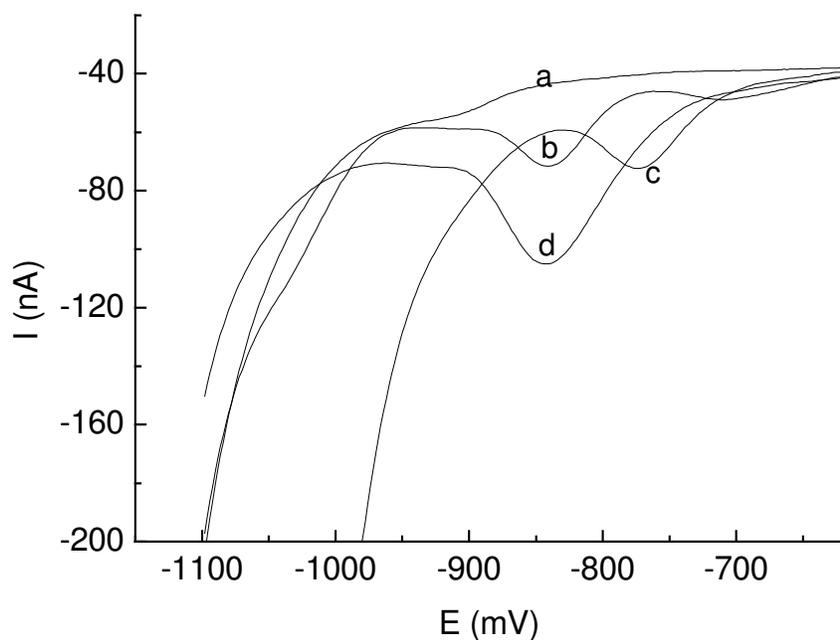


Figura 22- Experimento realizado por SWV a 10 Hz de frequência, a- branco (Tampão BR 40 mmol L⁻¹, pH = 2,0), b- atrazina, c- diquat , d- paraquat, todos com concentração 100 µg L⁻¹.

Entretanto, os testes seguintes mostraram uma característica interessante do sistema, em que aumentado a frequência de onda quadrada, apenas atrazina mantém atividade eletroquímica, sendo possível a determinação da mesma sem separação prévia. A

Figura 23 mostra os resultados obtidos a 400 Hz de frequência para soluções $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina, diquat e paraquat, todos na presença de tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$.

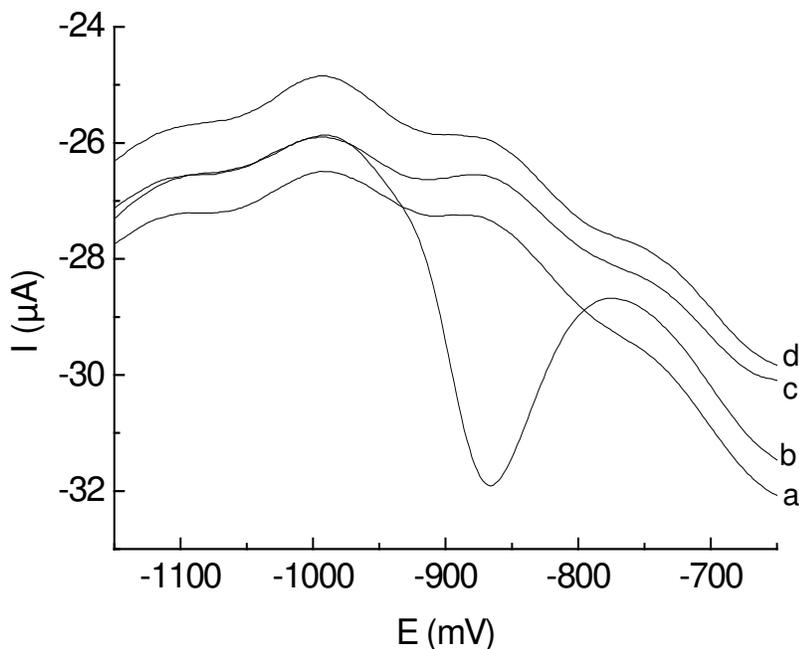


Figura 23- Experimento realizado empregando SWV a 400Hz, a- branco (Tampão BR, mmol L^{-1} , $\text{pH}=2,0$), b- atrazina, c- diquat , d- paraquat, todos com concentração $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Foi realizado teste de recuperação em solução de tampão BR 40 mmol L^{-1} contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina na presença de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ paraquat. A Figura 24 mostra diminuição da sensibilidade, ou seja, o coeficiente angular (S) da curva obtida para atrazina na presença do paraquat ($S = -0,0216 \pm 0,0004$) cai praticamente à metade em relação ao coeficiente angular obtido para atrazina na ausência do paraquat ($S = -0,0401 \pm 0,0004$), entretanto a recuperação obtida para os $50 \mu\text{g L}^{-1}$ da atrazina adicionada foi igual a 99,5%.

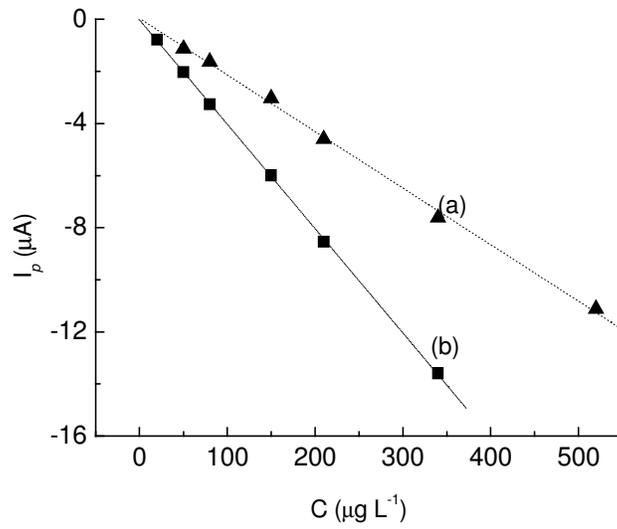


Figura 24- Curvas analíticas obtidas para atrazina por SWV a 400 Hz, em tampão BR 40 mmol L⁻¹, pH=2,0, na presença (a) e na ausência (b) de paraquat.

4.2- Uso de análise em fluxo contínuo para determinação de atrazina em extrato de solo empregando voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE)

A atrazina vem sendo usada em diversas culturas como herbicida no controle das ervas daninhas e age inibindo a fotossíntese dessas espécies indesejadas. Esse herbicida tem sido usado por mais de 30 anos e representa 12% (mais de 40.000 toneladas/ano) de todos os pesticidas empregados nos EUA em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar e abacaxi. No Brasil, quantidades elevadas dos herbicidas triazínicos vêm sendo empregadas, principalmente nas culturas de milho e cana-de-açúcar. Das 150.000 toneladas/ano consumidas de pesticidas, cerca de 33% são herbicidas; somente a cana-de-açúcar vem consumindo 20.000 toneladas, o que representa 13% do total dos pesticidas (Ueta et al, 2004). Calcula-se que apenas cerca de 0,1% atinge o alvo específico e os 99,9% restantes podem adsorver no solo ou atingir águas subterrâneas.

A quantidade e persistência dos herbicidas ligados a partículas do solo dependem de muitos fatores como tipo do solo, percentual de matéria orgânica, quantidade de argila, pH e estrutura do solo (Graymore et al, 2001). Walker (1972) mostrou que a adsorção da atrazina é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica e umidade do solo. O tempo de meia vida dos herbicidas triazínicos variam de 1,5 meses até 5 anos, dependendo da taxa de degradação, a qual é influenciada fortemente pelos microorganismos existentes no solo.

Uma vez que a atrazina é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, o desenvolvimento de metodologias alternativas capazes de monitorar tanto o herbicida como seus metabólitos em águas e solos podem ter significativas contribuições.

Esta parte do trabalho descreverá o desenvolvimento de metodologia para determinação de atrazina em solução de solo argiloso com histórico prévio da ausência de herbicidas, utilizando voltametria de onda quadrada em condições de fluxo contínuo empregando o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).

A otimização da metodologia foi realizada utilizando solução de atrazina em extrato de solo e também em água desionizada, ambas na presença de tampão BR 40 mmol L⁻¹ mais NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹. Foi observada perda do sinal do analito na presença do extrato de solo, portanto a curva analítica usada para determinar o herbicida em extrato de solo foi obtida nas mesmas condições das amostras, para minimizar os possíveis efeitos de matriz .

As determinações de atrazina foram realizadas em extrato de solo empregando a metodologia proposta por voltametria de onda quadrada associada a fluxo contínuo e, comparada com HPLC. Os resultados das médias das concentrações encontradas foram comparados empregando teste t e não houve evidências de diferenças significativas entre os métodos empregados. O uso do Fluxo Contínuo levou a um maior número de determinações em relação à metodologia em modo estático, uma vez que não foi necessário retirar a cela eletroquímica para lavar o sistema.

4.2.1- Análise da amostra de solo

A amostra de solo foi considerada argilosa (estudo realizado no laboratório de análise química da ESALQ). Os resultados das análises são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Resultados das análises para o solo em estudo

Umidade %	Matéria orgânica % base seca	Área superficial m ² g ⁻¹	Areia %	Argila %	pH em CaCl ₂ 0,01mol L ⁻¹
19,5 ± 0,2	9,09 ± 0,05	49,03 ± 0,7	29	53	6,5

Classe de textura solo: Argiloso (35-59% de argila)

4.2.2- Avaliação das técnicas empregadas (Amperometria X Voltametria)

Inicialmente avaliou-se a possibilidade de utilização de análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica para a determinação de atrazina. Como solução transportadora foi utilizado tampão BR 40 mmol L⁻¹, pH = 2,0, mais NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹. O potencial foi fixado em -1,15 V e 5 injeções de 200 μL da solução de atrazina 10 μg mL⁻¹, preparada na solução transportadora, foram realizadas utilizando uma vazão de 0,47 mL min⁻¹. O resultado obtido (Figura 25) mostra que a técnica empregada não é adequada para determinação de atrazina uma vez que não há repetitividade do sinal analítico, fato que ocorre, provavelmente, devido a adsorção da atrazina na superfície da gota de mercúrio, passivando o eletrodo para novas medidas.

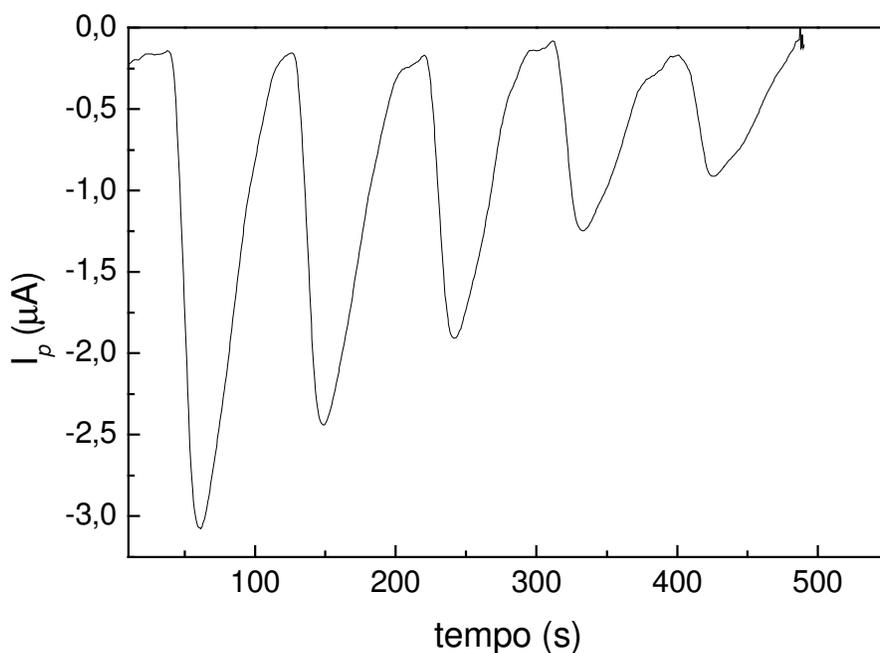


Figura 25- Sinais de corrente obtidos em sistema de injeção em fluxo com detecção amperométrica para injeção de 200 μL de solução de atrazina 10,0 μg mL⁻¹ preparada em tampão BR 40 mmol L⁻¹ BR a pH 2,0 em meio de NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹; vazão = 0,47 mL min⁻¹; potencial aplicado = -1,15 V vs. Ag/AgCl.

Empregando voltametria de onda quadrada e fluxo contínuo (CF-SWV) foram realizadas 5 medidas com solução de atrazina $0,20 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,47 \text{ mL min}^{-1}$ e 300Hz. A média, (**média $\pm \sigma$**) nA, foi igual **$-1082 \pm 17 \text{ nA}$** , correspondendo a um **desvio padrão relativo de 2%**.

Os resultados obtidos mostram que medidas obtidas por CF-SWV não apresentam uma variação significativa do sinal analítico, tendo boa repetitividade. Ao compararmos as intensidades dos sinais obtidos por amperometria e voltametria de onda quadrada observamos que para $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina, utilizada em amperometria, considerando o primeiro pico mostrado na Figura 25, o sinal é cerca de -3000 nA enquanto para $0,20 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina usado para o experimento empregando voltametria a média do sinal obtido foi de -1082 nA . Esse fato mostra que a metodologia empregando voltametria de onda quadrada além de ter boa repetitividade, produz sinais de corrente de pico mais intensos que a metodologia por amperometria.

4.2.3- Concentração de eletrólito suporte e raio da gota de mercúrio

Para avaliação da concentração adequada do eletrólito suporte, foram obtidos voltamogramas para soluções contendo $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina em 0,05; 0,10; 0,25 e 0,50 mol L^{-1} de nitrato de sódio. O experimento foi realizado em tampão BR, 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0, empregando voltametria de onda quadrada associada a fluxo contínuo, conforme descrito no item 3.2.8, utilizando frequência de onda quadrada igual a 60 Hz, a uma vazão de $2,7 \text{ mL min}^{-1}$ e gota de mercúrio de 0,46 mm de raio. Observa-se na Figura 26 que os voltamogramas obtidos com concentrações 0,05 e 0,10 mol L^{-1} de eletrólito suporte apresentaram variações significativas na linha de base e forte influência da pulsação da bomba peristáltica. De acordo com Vanýsek (1996), altas frequências utilizadas em

voltametria de onda quadrada requerem altas concentrações de solução de eletrólito suporte para minimizar a interferência da corrente capacitiva, permitindo que a mesma decaia rapidamente, proporcionando maior estabilidade ao sinal. Em meio com concentração de NaNO_3 maior que $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos sinais mais estáveis; como consequência esta concentração foi utilizada nos demais experimentos.

Em seguida avaliou-se o efeito do tamanho da gota de mercúrio, estudando gotas com raio de 0,29, 0,37 e 0,46 mm. Verificou-se um aumento linear da corrente de pico com aumento da área superficial, indicando que a geometria de cela de fluxo permite expor a superfície de gota de mercúrio completamente à solução de amostra que flui pela cela. A melhor intensidade das correntes de pico foi observada para 0,46 mm de raio, de forma que este tamanho de gota foi escolhido para executar a quantificação de atrazina.

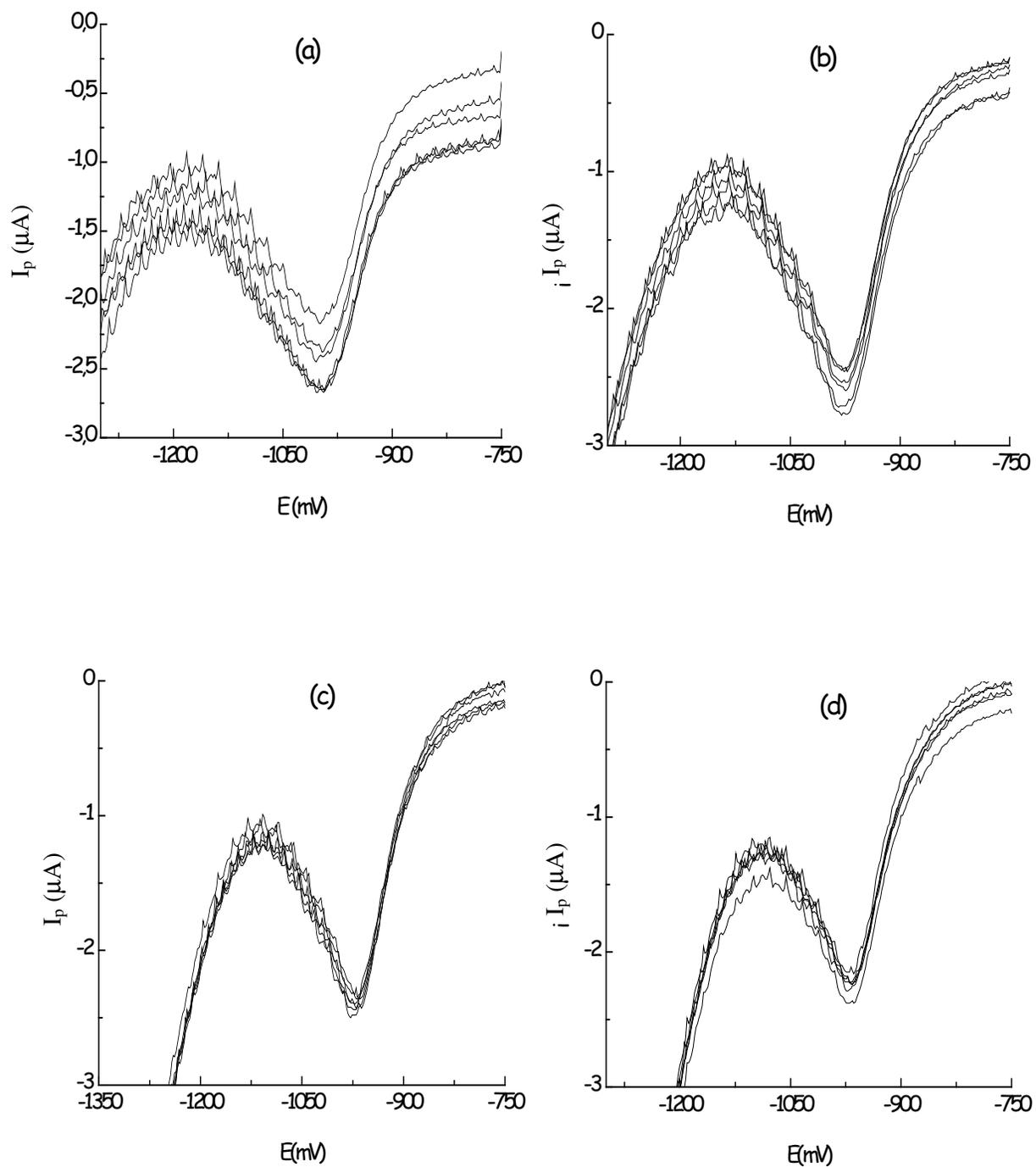


Figura 26- Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte (NaNO_3) nos voltamogramas de onda quadrada de uma solução $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina em tampão BR 40 mmol L^{-1} ; $\text{pH} = 2,0$ a 60 Hz . (a) $0,05$, (b) $0,10$, (c) $0,25$ e (d) $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 .

4.2.4- Otimização da frequência de onda quadrada e da vazão

A redução da atrazina estudada por polarografia de corrente direta ou voltametria de pulso diferencial tem sido reportada pela literatura como completamente irreversível (Vaz et al, 1996 e Pospisil, 1995). Em trabalho realizado anteriormente, item 4.1, usando eletrodo de gota pendente de mercúrio, em modo estático, verificamos contribuição significativa da componente anódica da corrente reversa, sugerindo que em frequências entre 300 e 400 Hz a atrazina tem comportamento parcialmente reversível. Tal comportamento foi confirmado nos experimentos realizados em condições de fluxo contínuo, como evidencia a Figura 27, a qual mostra as correntes direta, reversa e líquida obtidas a 200 e 300 Hz. Esses experimentos foram realizados utilizando solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$ na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. À frequência de 300 Hz a corrente líquida corresponde a soma, em módulo, dos valores das correntes catódica e anódica o que confere maior sensibilidade a essa frequência.

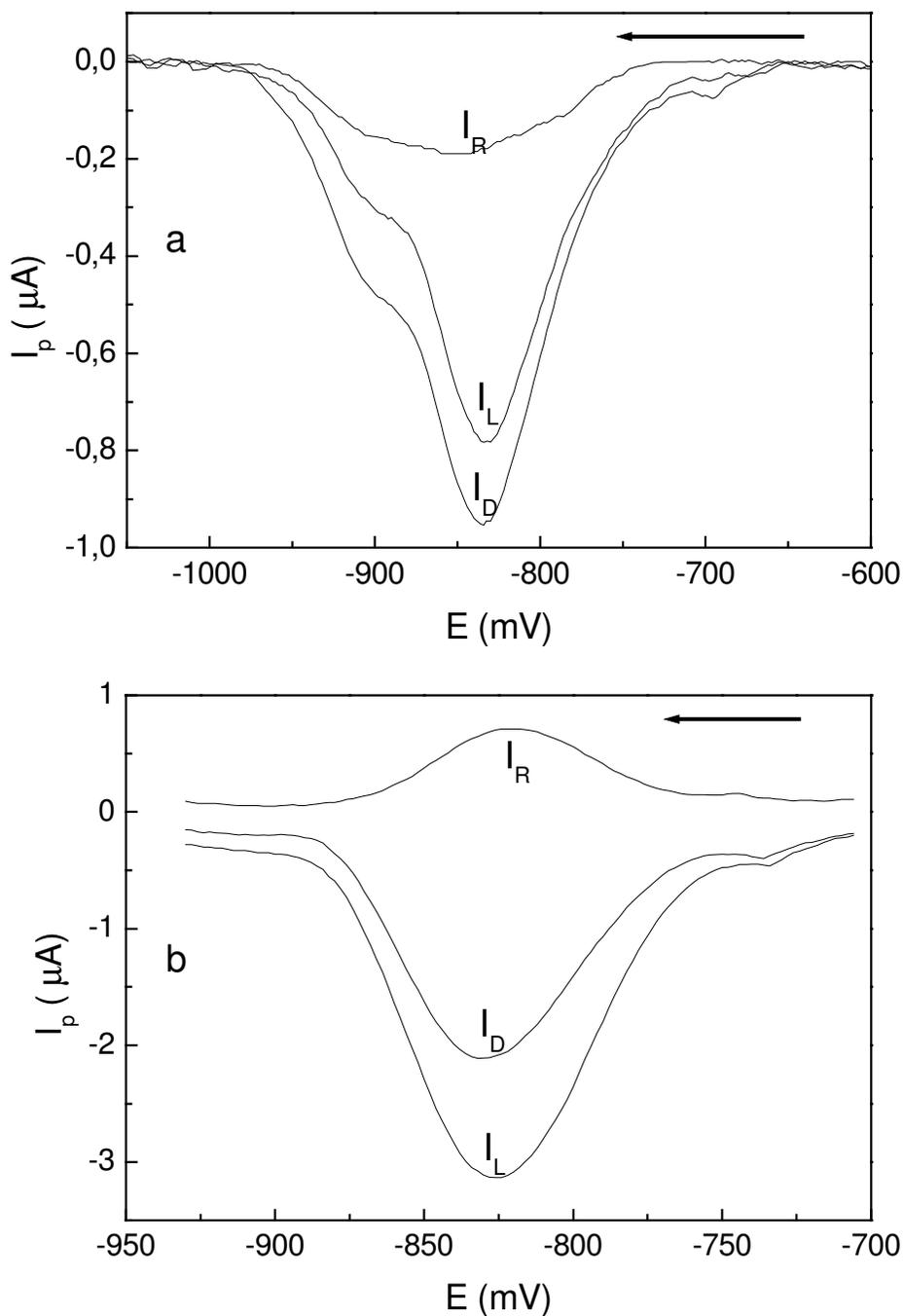


Figura 27- Comparação das correntes direta (I_D), reversa (I_R) e líquida (I_L). Voltamogramas em condições de fluxo contínuo obtidos por voltametria de onda quadrada para solução de atrazina $0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} a pH 2,0 em meio de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas foram obtidos a frequências de 200 (a) e 300 (b) Hz. A seta indica a direção da varredura de potencial.

Os experimentos foram realizados utilizando solução contendo $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina em extrato de solo e tampão BR 40 mmol L^{-1} mais NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Independentemente da vazão e do meio utilizado, os maiores valores de corrente de pico foram observados em 350 Hz, como mostrado na Figura 28.

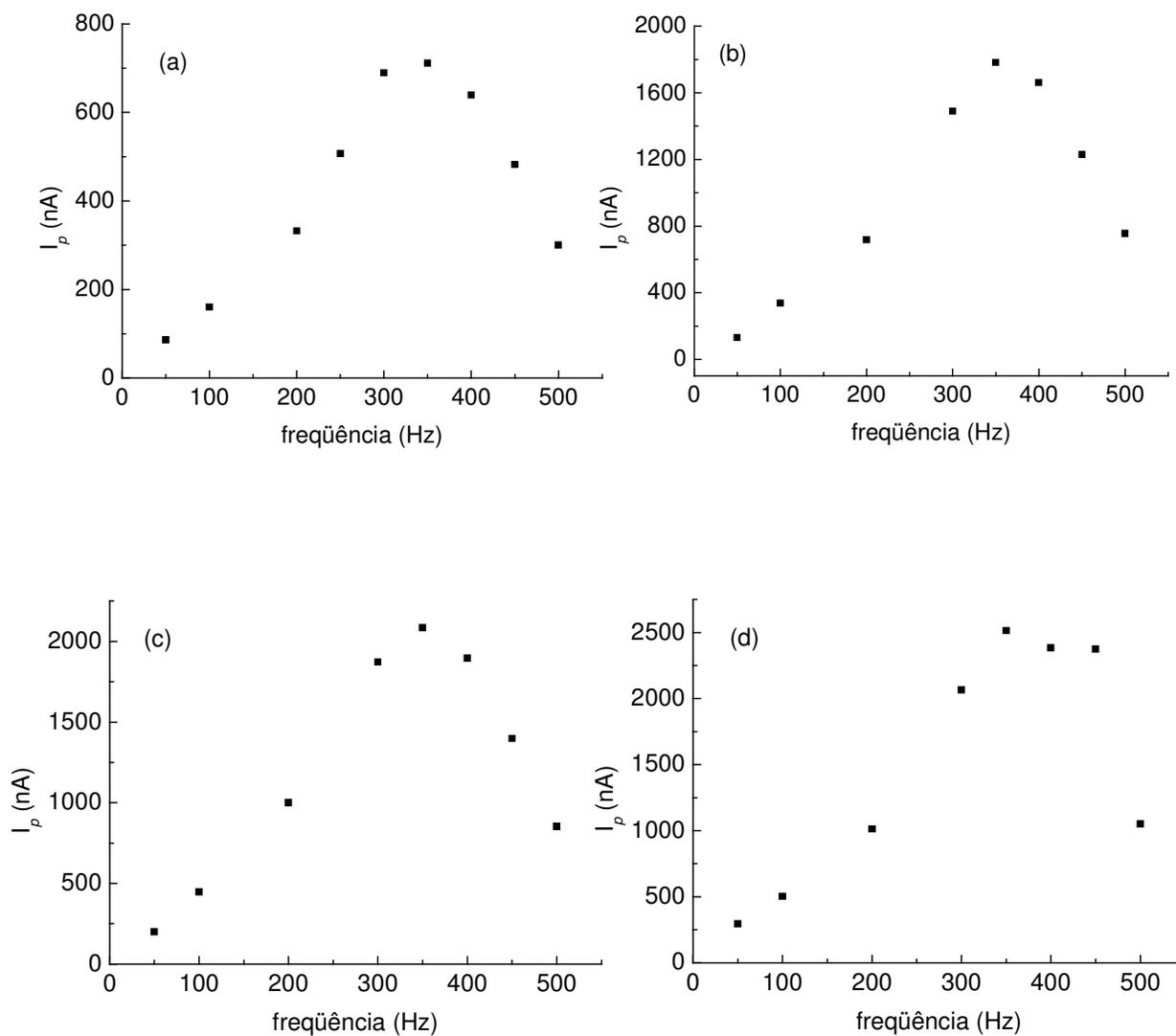


Figura 28- Efeito da frequência de onda quadrada na corrente de pico em várias vazões: (a) 1,35, (b) 0,8, (c) 0,47 e (d) 0 mL min^{-1} , utilizando atrazina $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ em extrato de solo e tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH}=2,0$, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com a teoria de onda quadrada (O'Dea et al, 1981; O'Dea et al, 1986 e Souza et al, 2003), seria esperada relação linear entre a frequência e a corrente de pico, entretanto há diminuição da corrente de pico para frequências mais altas que 350 Hz, fato que pode estar relacionado com a associação de efeitos entre a cinética das reações da atrazina no eletrodo com o transporte de massa nas condições de fluxo contínuo. Resultados similares foram observados por Brett et al (1994) na determinação de Cd(II) e Pb(II) como íons teste utilizando cela wall-jet e eletrodo de filme de mercúrio.

A Figura 29 mostra a influência da vazão na corrente de pico para redução da atrazina com eletrodo de mercúrio.

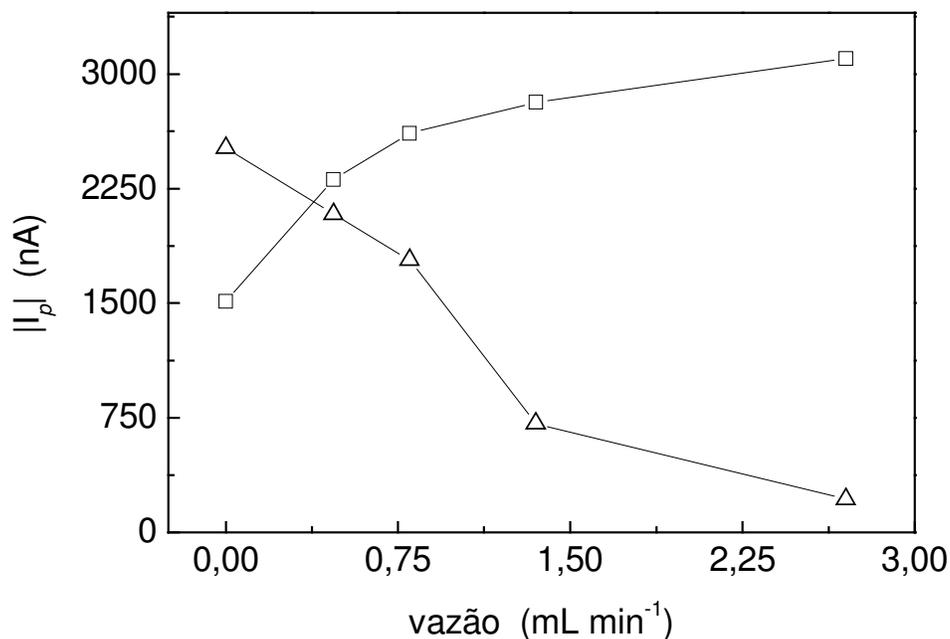


Figura 29- Influência da vazão na corrente de pico de voltamogramas de onda quadrada obtidos a partir de solução de atrazina 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ preparada em extrato de solo na presença de tampão BR 40 mmol L^{-1} + NaNO_3 0,25 mol L^{-1} (Δ) e atrazina 0,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} na presença de NaNO_3 0,25 mol L^{-1} , realizado a 350Hz (\square).

Para atrazina em tampão observa-se um aumento do sinal analítico com aumento da vazão proporcionado por um maior transporte de massa, entretanto, em extrato de solo isto não é observado, o que sugere passivação do eletrodo pelos componentes do extrato de solo. Uma vez que as determinações serão realizadas na presença do extrato de solo, para mantermos um compromisso entre frequência de amostragem e sensibilidade, a vazão de $0,47 \text{ mL min}^{-1}$ foi escolhida para as análises. Nessas condições, o tempo gasto por análise é de 50 s o que proporciona frequência de amostragem igual a 72 determinações por hora.

4.2.5- Curva analítica

As curvas analíticas foram obtidas empregando voltametria de onda quadrada associada a fluxo contínuo a 350Hz de frequência e vazão de $0,47 \text{ mL min}^{-1}$. Para curva obtida em água desionizada usando tampão BR 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foi observada faixa linear de trabalho entre 0,01 e $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ que se ajustou à equação linear: $I_p = (-5,2 \pm 0,1) (\mu\text{A mL } \mu\text{g}^{-1}) C - (0,04 \pm 0,02) (\mu\text{A})$, $R^2 = 0,998$. Os limites de detecção e quantificação calculados de acordo com Miller e Miller (1988) foram, respectivamente, 0,010 e $0,025 \mu\text{g mL}^{-1}$.

A curva analítica obtida em extrato de solo na presença de tampão BR 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0, e NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 30) apresentou faixa linear de trabalho entre 0,1 e $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, ajustando-se a reta $I_p = (-0,66 \pm 0,01) (\mu\text{A mL } \mu\text{g}^{-1}) C - (0,02 \pm 0,01) (\mu\text{A})$ e $R^2 = 0,999$. Neste caso os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,030 e $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Os resultados mostram uma queda significativa de sinal do analito para curva em extrato de solo, que resulta numa perda de sensibilidade de aproximadamente oito vezes quando comparamos os coeficientes angulares obtidos para as curvas analíticas. Esse fato

nos levou a realizar as determinações das amostras utilizando a curva em extrato de solo, como descrito na parte experimental (item 3.2.7), para minimizar qualquer efeito de matriz.

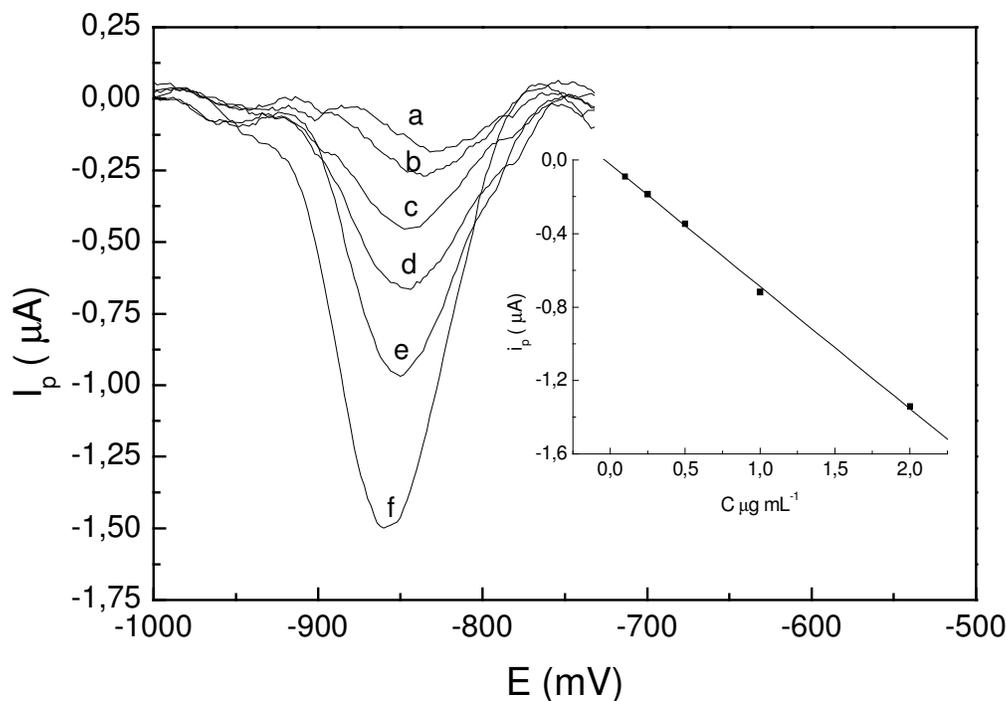


Figura 30 - Curva analítica $I_p = (-0,66 \pm 0,01) (\mu A mL \mu g^{-1}) C + (0,02 \pm 0,01) (\mu A)$, $R^2 = 0,999$, obtida para atrazina em extrato de solo + tampão BR 40 mmol L^{-1} + $NaNO_3$ 0,25 mol L^{-1} , vazão de 0,47 $mL min^{-1}$ e 350 Hz. Concentrações de atrazina : (a)- 0; (b)- 0,1; (c)- 0,25; (d)- 0,50; (e)- 1,0 e (f)- 2,0 $\mu g mL^{-1}$.

4.2.6- Determinação de atrazina nas amostras de extrato de solo por Voltametria de Onda Quadrada associada a Fluxo Contínuo e comparação dos resultados com HPLC

As determinações de atrazina em extrato de solo após adição de quantidade conhecida do herbicida, conforme descrito na parte experimental (item 3.2.6), foram realizadas em triplicata empregando a metodologia proposta por fluxo contínuo associado à voltametria de onda quadrada e em duplicata por HPLC. Os resultados obtidos,

mostrados na Tabela 10, foram avaliados utilizando o teste t para comparação da média de duas amostras Miller e Miller (1988) e para 95% de confiança, condições nas quais o valor de t crítico é igual a 3,18. Como os valores de t calculados a partir dos resultados experimentais foram menores que o valor crítico, pode-se afirmar que não há evidências de diferença significativa entre as médias das concentrações dos métodos empregados.

Tabela 10- Valores de concentração obtidos por CF-SWV e HPLC

Amostra	CF-SWV	HPLC	t experimental
C inicial ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C equilíbrio $\pm \sigma$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C equilíbrio $\pm \sigma$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
0,25	0,14 \pm 0,01	0,144 \pm 0,004	0,05
0,50	0,288 \pm 0,004	0,286 \pm 0,003	0,32
1,0	0,65 \pm 0,02	0,665 \pm 0,001	1,61
2,0	1,29 \pm 0,02	1,32 \pm 0,01	1,58
4,0	2,6 \pm 0,1	2,81 \pm 0,01	2,81
8,0	5,5 \pm 0,2	5,74 \pm 0,01	1,97
12,0	8,4 \pm 0,1	8,79 \pm 0,01	2,80

Valor do t tabelado para 95% de confiança e 3 graus de liberdade = 3,18

4.2.7- Interferentes

A influência da matéria orgânica natural, dos metabólitos da atrazina e outros pesticidas foram estudadas como mostra a Tabela 11. O ácido húmico isolado a partir de vermicomposto (Colombo, 2005) não causou interferência significativa, entretanto o ácido fúlvico também isolado do vermicomposto, causou queda no sinal da corrente de pico em

21 %. As diferenças entre os ácidos húmicos e fúlvicos podem ser atribuídas à solubilidade desses compostos em pH 2,0. Neste pH praticamente todo ácido húmico precipita, enquanto o fúlvico se encontra dissolvido. Essa característica implica em poder determinar atrazina em soluções contendo ácido húmico. A interferência de ácido fúlvico pode ser explicada ou pela adsorção sobre a superfície de eletrodo, ou interação com atrazina em solução.

Tabela 11 - Efeito de possíveis interferentes na corrente de pico, observado para solução de atrazina 0,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0, e NaNO_3 0,25 mol L^{-1} , a 350 Hz e 0,47 mL min^{-1} .

Interferentes	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Percentual de perda ou ganho de sinal
Ácido húmico	5,0	-1%
Ácido fúlvico	5,0	-21%
Desetilatrazina (DEA)	0,1	+48%
Desisopropilatrazina (DIA)	0,1	+53%
Hidroxi-atrazina (AT-OH)	0,1	+4%
Didesalquilatrazina (DEDIA)	0,1	-4%
Propazina	0,1	+56%
Paraquat	0,1	-62%
Diquat	0,1	-27%

Os metabólitos da atrazina DEA e DIA são potenciais interferentes, aumentando a corrente de pico. DEDIA e AT-OH não causam interferência significativa nas condições experimentais estudadas. Propazina, outro herbicida triazínico, semelhantemente a DEA e DIA, causa interferência positiva, pois sofre redução em potencial muito próximo ao da atrazina. Outros herbicidas como paraquat e diquat causaram uma diminuição significativa

nas correntes de pico, fato que pode ser atribuído à adsorção destas espécies catiônicas a superfície do eletrodo.

Uma vez que o método proposto está sujeito a vários interferentes e possui limite acima do nível máximo de concentração requerido para águas potáveis, sua aplicação está limitada a caracterização de parâmetros cinéticos de sorção e obtenção de isothermas de adsorção para atrazina em solo com histórico prévio da ausência de herbicidas. Por outro lado, o método pode ser explorado ainda como sistema de detecção em cromatografia a líquido, ou outros métodos de separação como eletroforese capilar.

4.3- Aplicação de análise por injeção seqüencial associada a voltametria de onda quadrada (SIA-SWV) para estudos de adsorção de atrazina em solos em diferentes meios CaCl_2 , KCl , HNO_3 $0,01\text{mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005\text{ mol L}^{-1}$.

A atrazina vem sendo aplicada em pré e pós-emergência das ervas daninhas em diversas culturas. Após sua aplicação, esse herbicida pode interagir com argilas e matéria orgânica presentes no solo, reduzindo sua potencialidade no combate às pragas, uma vez que a fração disponível do herbicida será menor. Portanto é importante conhecer seu comportamento no solo para prever se irá causar algum dano a esse meio e aos demais reservatórios coexistentes (hidrosfera e atmosfera) (Rocha et al, 2004). De acordo com Weber e Peter (1982), a persistência desses herbicidas está relacionada ao pH do solo.

A mobilidade geoquímica e o potencial de lixiviação do herbicida para águas naturais podem ser avaliados através de estudos utilizando isotermas de adsorção, as quais podem fornecer informações sobre a força de interação, bem como a capacidade de adsorção desses compostos com o solo ou qualquer outro material em estudo.

Este capítulo descreve estudos de adsorção da atrazina em solo rico em argila, com histórico prévio da ausência de herbicidas. O estudo foi conduzido na presença de CaCl_2 , KCl e HNO_3 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005\text{ mol L}^{-1}$, sendo que a detecção foi realizada empregando análise por injeção seqüencial associada à voltametria de onda quadrada. Os resultados, para os vários sistemas, se ajustaram a isoterma de Freundlich. Parâmetros como capacidade e intensidade de adsorção foram calculados para os diversos meios.

Os resultados obtidos no estudo de adsorção de atrazina em solo mostraram que as isotermas obtidas em condições de baixo pH (meio de HNO_3 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,005\text{ mol L}^{-1}$) apresentaram maior adsorção, favorecida pela protonação da atrazina, que

proporciona atração eletrostática da atrazina protonada com cargas negativas do solo, sendo, por outro lado, pouco influenciada pela composição do meio iônico (KCl ou CaCl₂).

Os parâmetros (capacidade e intensidade de adsorção) obtidos por SIA-SWV foram comparados com HPLC e não apresentaram evidências de diferenças significativas entre eles o que sugere que a metodologia proposta pode ser utilizada para determinação de atrazina.

4.3.1- Otimização da frequência de onda quadrada e vazão

A otimização da frequência e vazão foi realizada utilizando solução de atrazina 2,0 µg mL⁻¹ em extrato de solo e tampão BR 40 mmol L⁻¹ mais NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹. A solução foi preparada conforme descrito na Tabela 3 da parte experimental. Os resultados apresentados na Figura 31 demonstram que a melhor frequência e vazão para determinação de atrazina em extrato de solo empregando SIA-SWV (item 3.2.11) são respectivamente 300 Hz e 50µL s⁻¹.

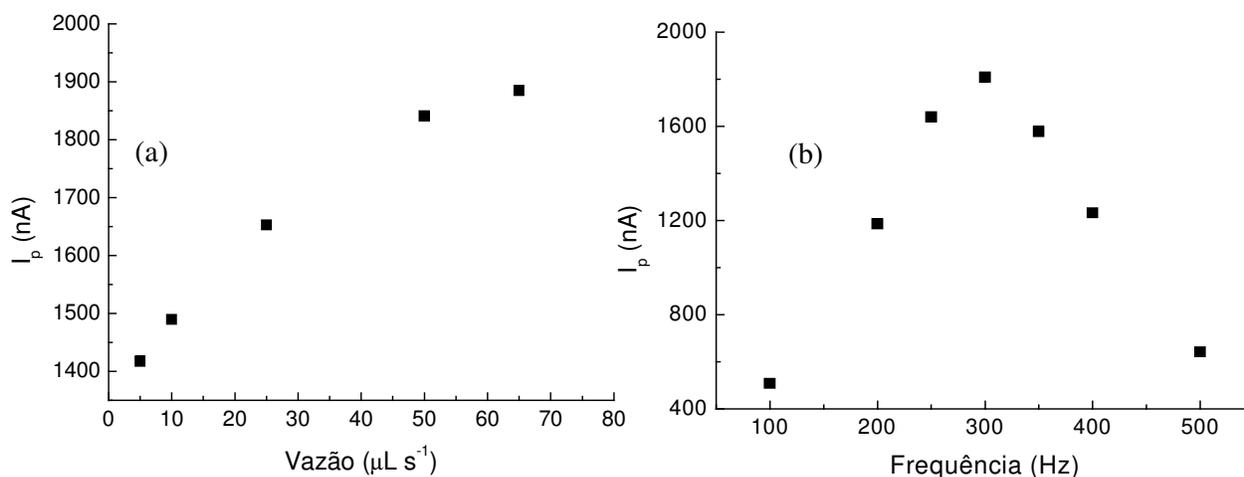


Figura 31- (a) Efeito da variação da vazão, estudado em solução de atrazina 2,0 µg mL⁻¹ em extrato de solo e tampão BR 40 mmol L⁻¹ mais NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹ a frequência de 300 Hz. (b) Efeito da variação da frequência, realizado em solução contendo 2,0 µg mL⁻¹ de atrazina em extrato de solo e tampão BR 40 mmol L⁻¹ mais NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹ a vazão de 50µL s⁻¹.

4.3.2- Curvas analíticas

As curvas analíticas foram obtidas de acordo com os procedimentos descritos no item 3.2.10, a 300Hz e vazão igual a $50 \mu\text{L s}^{-1}$, condições previamente otimizadas. A Tabela 12 mostra os parâmetros estatísticos das curvas analíticas obtidas em vários meios nos quais foram obtidas as isothermas de adsorção.

A faixa linear de trabalho para as curvas obtidas em água desionizada variou entre 0,1 e $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, mas para soluções preparadas em 50% (v/v) em extrato de solo a faixa linear de trabalho foi entre 0,25 e $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os desvios padrões relativos de dez medidas para soluções contendo 0,25 e $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina em CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, foram respectivamente, iguais a 5,7 e 1,3%, valores que conferem boa repetitividade às medidas.

A estabilidade das curvas analíticas foi avaliada a partir dos desvios padrões relativos dos coeficientes angulares e lineares obtidos para curvas em cinco dias diferentes. Os resultados mostraram que a variação dos valores não excedeu 4%. Essa variação pode ser atribuída ao posicionamento da cela de fluxo no capilar de mercúrio quando o sistema é montado (Abate et al, 2002)

As melhores sensibilidades foram encontradas para soluções ácidas preparadas em água desionizada. Este comportamento pode estar relacionado à maior extensão da protonação da atrazina em meios ácidos como já foi discutido no item 4.1.

Os coeficientes angulares das curvas analíticas diminuiram significativamente para soluções preparadas em extrato de solo (Tabela 12), fato que pode estar relacionado a interações da atrazina com componentes presentes no solo, tais como espécies coloidais complexas de óxidos hidratados de Fe e Al. Estas interações podem reduzir a velocidade de transferência de elétrons entre o eletrodo e as moléculas de atrazina. A interação da atrazina com componentes presentes na solução de solo é também evidenciada pela mudança do potencial de pico de -860 mV em solução preparada em água desionizada

para -890 mV na presença de extrato de solo. A variação de potencial de pico para valores 30 mV mais negativos pode ser atribuída a um aumento da energia necessária para redução da atrazina no eletrodo de mercúrio, fato que reafirma a hipótese de interação da atrazina com componentes no extrato de solo. Uma outra possibilidade é a interação de espécies presentes no extrato de solo com a superfície do mercúrio provocando passivação parcial do eletrodo e decréscimo da taxa de transferência de elétrons. Castanho et al (2003) também observou decréscimo da sensibilidade na curva analítica preparada em suspensão de solo para determinação de metil paration por polarografia de pulso diferencial, mas atribuiu o fato à presença de contaminantes na solução de solo. Devido à diferença significativa entre os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas em água desionizada e em extrato de solo, os parâmetros de adsorção de Freundlich foram calculados a partir da concentração de atrazina livre usando as curvas de calibração obtidas em extrato de solo.

Tabela 12 - Parâmetros estatísticos obtidos para as curvas analíticas por SIA-SWV em água desionizada e extrato de solo, ambos na presença de tampão BR 40 mmol L⁻¹, pH =2,0 e NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹.

meio	Água desionizada ^a				Extrato de solo ^b			
	Coef. Angular (nA L μmol ⁻¹)	Coef. Linear (nA)	R ²	LD e LQ ^c (μmol L ⁻¹)	Coef. Angular (nA L μmol ⁻¹)	Coef. Linear (nA)	R ²	LD e LQ (μmol L ⁻¹)
KCl 0,010 mol L ⁻¹	-410±7	26±20	0,9993	0,17 e 0,57	-273±6	63±31	0,9991	0,39 e 1,1
CaCl ₂ 0,010 mol L ⁻¹	-503±5	70±15	0,9998	0,11 e 0,35	-267±6	31±29	0,9990	0,48 e 1,0
HNO ₃ 0,010 mol L ⁻¹	-560±15	25±20	0,9993	0,13 e 0,44	-301±3	39±16	0,9998	0,18 e 0,60
H ₂ SO ₄ 0,005 mol L ⁻¹	-609±11	57±15	0,9993	0,10 e 0,31	-310±5	110±27	0,9995	0,30 e 1,0

^a Parâmetros estatísticos válidos para faixa de concentração de atrazina entre 0,060 e 1,0 μg mL⁻¹ (0,28 - 4,64 μmol L⁻¹)

^b Parâmetros estatísticos válidos para faixa de concentração de atrazina entre 0,25 e 4,0 μg mL⁻¹ (1,16 - 18,5 μmol L⁻¹)

^c limites de detecção e quantificação calculados a partir de LD = 3σ_b /S e LQ = 10σ_b /S, onde S é o coeficiente angular da curva analítica.

4.3.3- Experimentos de adsorção

As soluções utilizadas para obtenção das isotermas de adsorção foram preparadas de acordo com o item 3.2.9 e a determinação da concentração livre da atrazina por (SIA-SWV) é descrita no item 3.2.11. A comparação do método proposto com HPLC é mostrada na Figura 32. Os dados de adsorção são representados por isoterma do tipo L, as quais se ajustaram a equação de Freundlich ($R^2 > 0,998$). Os parâmetros de K_f e $1/n$ foram calculados a partir da forma linearizada da equação de Freundlich conforme mostrado na Tabela 13. Os resultados foram avaliados empregando HPLC e não foram observadas evidências de diferenças significativas entre as técnicas empregadas.

Os valores de $1/n$ obtidos variaram entre 0,76 e 0,86, sugerindo que a adsorção ocorre predominantemente em sítios específicos de ligação, não seguindo o modelo de partição, para o qual valores mais próximos a 1 seriam esperados (Giles et al, 1974).

A capacidade de adsorção da atrazina é maior em meio ácido (média dos valores de K_f de $9,0 \pm 0,3$ e $7,7 \pm 0,1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{Kg}^{-1}$ em HNO_3 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) do que em CaCl_2 e KCl que apresentaram, ambos o mesmo valor para K_f ($3,8 \pm 0,2 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{Kg}^{-1}$). Esse comportamento pode estar relacionado à protonação da atrazina e conseqüentemente a atração eletrostática com grupos que possuem cargas negativas e estão presentes nas argilas (Tabela 14). Os parâmetros de sorção $1/n$ e K_f encontrados estão concordantes com valores reportados na literatura em solos não Brasileiros com conteúdos similares de argila e carbono orgânico (Fingler et al, 2004; Gawlik et al 2003; Moorman et al, 2001).

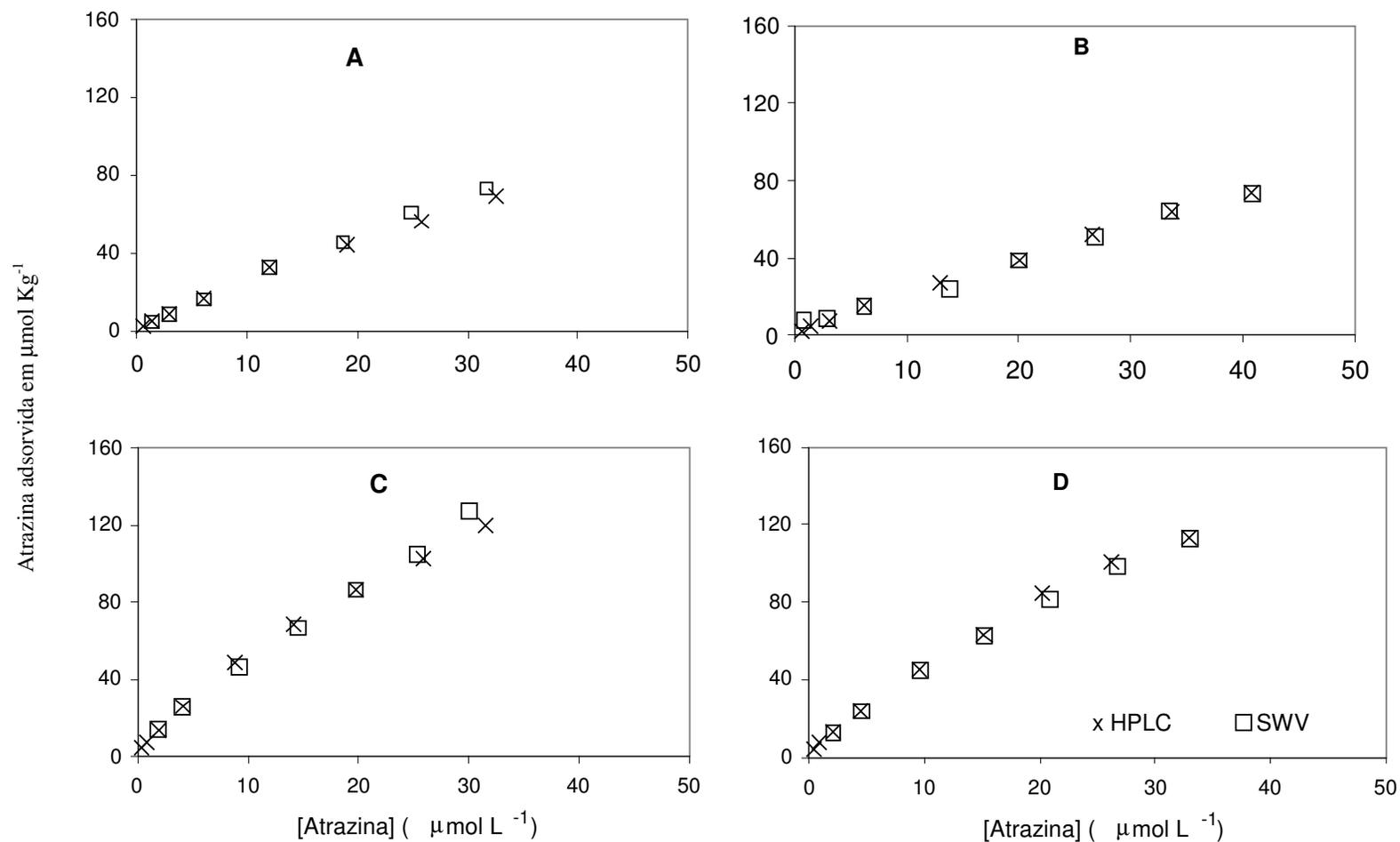


Figura 32- Isothermas de adsorção obtidas por SIA-SWV () e por HPLC (x) em meio de KCl (A) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, CaCl_2 , (B), $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 (C) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 (D) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 13- Parâmetros de Freundlich K_f ($\mu\text{mol}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{kg}^{-1}$) e $1/n$ para adsorção de atrazina em amostras de solos tropicais obtidos por SIA-SWV e HPLC.

Meio	SIA-SWV			HPLC			t K_f	t $1/n$	pH ^b
	K_f	$1/n$	R^2	K_f	$1/n$	R^2			
KCl 0,01 mol L ⁻¹	3,8 ± 0,2 ^a	0,86 ± 0,01	0,999	3,9 ± 0,1	0,83 ± 0,01	0,999	0,42	2,70	6,7
CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	3,8 ± 0,2	0,79 ± 0,02	0,998	3,8 ± 0,2	0,79 ± 0,02	0,999	0,06	0,20	6,4
HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹	9,0 ± 0,3	0,76 ± 0,01	0,998	8,7 ± 0,2	0,76 ± 0,01	0,999	1,12	0,06	3,7
H ₂ SO ₄ 0,005 mol L ⁻¹	7,7 ± 0,1	0,77 ± 0,01	0,9997	8,2 ± 0,3	0,76 ± 0,01	0,998	2,56	1,59	4,0

a – Resultado da média da duplicata dos experimentos de adsorção.

b- pH medido depois de 24 horas de equilíbrio com solo.

t - Valor crítico de t para 2 graus de liberdade e 95% de confiança = 4,30 (Miller e Miller, 1988).

Uma vez que o solo estudado possui baixo teor de matéria orgânica, o processo de adsorção é predominantemente governado por interação da atrazina com a fase mineral do solo, especialmente argilas minerais. Kaolinita é o principal componente de argilas no solo estudado, com significativa concentração de sesquióxidos. Os cristais de kaolinita em solo Brasileiro contêm altas concentrações de Fe, e geralmente são amorfos (Melo et al, 2001). Parte desse Fe presente entre lâminas de uma estrutura octaédrica é provavelmente substituído por Al, que ao sofrer hidrólise favorece a protonação da atrazina, aumentando a adsorção por interações eletrostáticas entre a atrazina protonada e cargas negativas na superfície do solo (Herwig et al, 2001). Esta hipótese é apoiada pela baixa adsorção da atrazina em pHs mais altos observado no trabalho presente.

Tabela 14- Constantes de dissociação dos grupos OH presentes na superfície de óxidos. (Schindler e Stumm, 1987)

Grupo	pK ₁ ^a	pK ₂ ^b
- Si—OH	< 2	6 - 7
-Ti—OH	3 - 4	7 - 9
-Fe—OH	6,5	9
-Al—OH	5 - 7,5	8 - 9

^a $K_1 = ([S-OH] [H+]) / [S-OH_2^+]$
^b $K_2 = ([S-O^-] [H+]) / [S-OH]$,
Onde S é o íon metálico da superfície

4.3.4- Avaliação do método analítico proposto (SIA-SWV)

A maior vantagem do método proposto (SIA-SWV) em relação ao HPLC são o baixo consumo de reagentes e curto tempo de análise. Em HPLC há consumo de 2,1 mL de acetonitrila por análise. Esse volume pode ser estimado uma vez que a solução da fase móvel constituída por 50 % de acetonitrila flui a 1,0 mL min⁻¹ e o tempo de retenção da atrazina é de 4,2 minutos. Adicionalmente, HPLC requer condicionamento prévio da coluna por 30 min, gastando mais 15 mL de acetonitrila. O SIA-SWV não requer

condicionamento do equipamento nem uso de solventes orgânicos. Cada análise é feita consumindo 800 µL de solução transportadora e 400 µL de amostra. O tempo de análise é de 19 s implicando numa frequência de amostragem de 190 determinações por hora. Por outro lado, HPLC é mais sensível ($LD = 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$) (Abate et al, 2004) e as curvas em água desionizada podem ser utilizadas para calibração do método, além de ser possível separar compostos.

4.4- Determinação de atrazina em águas naturais empregando voltametria de onda quadrada (SWV) utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) automatizada em sistema de análise por injeção seqüencial (SIA).

A automação de métodos em fluxo empregando voltametria para determinação de atrazina é pouco explorada e descrita na literatura, provavelmente devido à dificuldade em trabalhar com celas de fluxo adaptadas ao eletrodo de mercúrio, que apresenta excelente sensibilidade para determinação de atrazina, conforme foi verificado no item 4.1. Alguns modelos de celas adaptáveis ao capilar de mercúrio têm sido propostos para superar essa dificuldade (Abate et al, 2002; Cavicchioli et al, 2004; Pedrotti e Gutz, 2003). A limitação no uso da análise por injeção seqüencial automatizada a técnicas voltamétricas como voltametria de onda quadrada e pulso diferencial reside no gradiente de concentração da zona de amostragem. Para se atingir o máximo de sensibilidade é necessário sincronizar a varredura do potencial ao momento em que a porção mais concentrada da zona da amostra está passando na cela de fluxo. Alternativamente, pode-se utilizar fluxo contínuo para garantir que solução homogênea está sendo bombeada continuamente através da cela de fluxo, o que implicará em um maior consumo de amostra e reagentes. Análise em fluxo monossegmentado (MSFA) é alternativa para essas limitações. Neste tipo de análise a

amostra está contida entre bolhas de ar e, portanto, sua dispersão na solução transportadora não existirá. Conseqüentemente não haverá gradiente de concentração se a amostra for bem homogeneizada e, com isso, podemos ter pequenos volumes de amostra, homogênea, alcançando o detector.

O presente trabalho abordará o uso da análise por injeção seqüencial (SIA) associado a MSFA para determinar atrazina, empregando voltametria de onda quadrada (SWV) e eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).

Para executar o procedimento foi formado um monossegmento no qual metade do volume é constituído por amostra e a outra metade por tampão BR (pH = 2,0). Para obter uma homogeneização eficiente a solução da amostra foi aspirada em cinco zonas intercaladas por quatro zonas de tampão BR (pH = 2,0) na presença de nitrato de sódio. Esta mistura foi isolada da solução transportadora por duas bolhas de ar. Após a homogeneização em uma bobina de reação auxiliar a amostra foi conduzida ao detector através da cela de fluxo adaptada ao eletrodo de mercúrio, a uma vazão de $50 \mu\text{L s}^{-1}$. Depois de esperar o tempo necessário para que a amostra alcançasse o detector foi realizada varredura de potencial de $-0,5$ a $-1,2$ V vs Ag / AgCl, usando frequência de 300 Hz e altura de pulso de 25 mV.

O procedimento utilizado permitiu a obtenção de curvas analíticas, bem como realizar adição de padrão. O coeficiente de variação obtido para uma solução $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina em tampão BR 40 mmol L^{-1} na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foi igual a 5,2 %, que confere boa repetitividade ao método desenvolvido.

Alguns parâmetros foram estudados visando otimizar o sinal analítico empregando a metodologia descrita na seção 3.2.12 da Parte Experimental: o tempo necessário para que a amostra chegue ao detector, a vazão e a frequência de onda quadrada. Os parâmetros repetitividade das medidas, limites de detecção e quantificação também foram estudados.

Após a otimização, a metodologia proposta (SIA-SWV) foi empregada em estudos de recuperação de atrazina em amostras de águas. Os resultados obtidos foram comparados com o método em modo estático descrito no item 4.1 empregando SWV.

4.4.1- Sincronização dos procedimentos do SIA com a varredura de potencial

O primeiro passo no desenvolvimento do método SIA-SWV é a sincronização entre o sistema de injeção seqüencial e a varredura de potencial no eletrodo de trabalho. Enquanto é feita amostragem e procedimentos como condicionamento da amostra e adição de padrão, o tempo tem que ser manipulado no potenciostato de modo que a passagem da amostra pelo eletrodo de trabalho coincida com a varredura do potencial. Este tempo é necessário para formar e homogeneizar o monossegmento, obtido por fragmentação da amostra semelhantemente a amostragem binária (Reis, et al, 1994) que promove interpenetração das zonas de amostra, tampão e padrão.

Após a formação e homogeneização do monossegmento na bobina coletora (Figura 8), uma das bolhas de ar que o isola da solução transportadora é descartada para não atingir o detector e a frente da zona da amostra sofre dispersão até chegar à cela de fluxo. Como o monossegmento tem um volume muito maior que o volume interno da cela de fluxo (100 μ L), a zona dispersa é rapidamente substituída por solução homogênea, uma vez que o final do monossegmento não sofre dispersão por causa da bolha de ar remanescente. O perfil das correntes de pico em função da vazão é ilustrado na Figura 33.

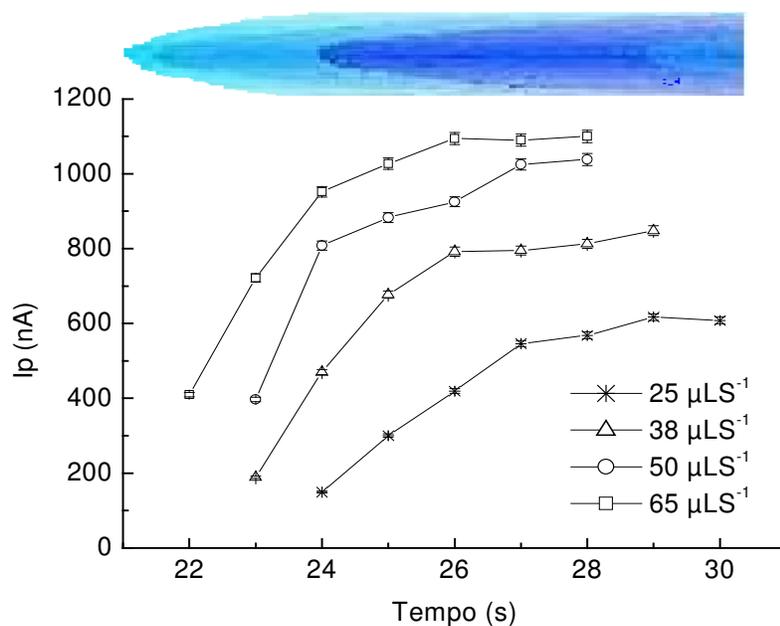


Figura 33 – Perfil do monossegmento e efeito da variação da vazão utilizando solução de atrazina $250 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, empregando SIA-SWV a 300Hz .

A magnitude da corrente de pico é dependente da vazão como podemos ver na Figura 33. Para todas as vazões estudadas observa-se o perfil de concentrações através da cela de fluxo. Independente da porção da amostra que atinja o detector observamos boa repetitividade do sinal analítico e quando a porção homogênea do monossegmento alcança a superfície do eletrodo de mercúrio, observamos que o sinal permanece constante e no máximo de intensidade.

4.4.2- Influência da vazão

A otimização da vazão foi realizada utilizando solução de atrazina $250 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 300Hz . Como observamos na Figura 33 há um aumento significativo de sinal quando a vazão passa de 25 para $65 \mu\text{L s}^{-1}$, que pode ser explicado por uma maior eficiência do transporte de massa à

proporção que a vazão aumenta, isto é, um maior número de moléculas são reduzidas na superfície do eletrodo, aumentando a sensibilidade do método. Uma vez que não há diferenças significativas entre as correntes de pico obtidas para vazões entre 50 e 65 $\mu\text{L s}^{-1}$, 50 $\mu\text{L s}^{-1}$ foi usada para desenvolver o método analítico, devido a maior estabilidade da gota de Hg nestas condições de vazão.

4.4.3- Influência da frequência de onda quadrada

A influência da frequência de onda quadrada foi estudada entre 100 e 500 Hz utilizando solução de atrazina 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ preparada em tampão BR 40 mmol L^{-1} , pH = 2,0, na presença de NaNO_3 0,25 mol L^{-1} , empregando SIA-SWV. A 300 Hz a redução da atrazina apresentou comportamento reversível, o que conferiu maior sensibilidade a essa frequência (Figura 34). A diminuição do sinal analítico para valores altos de frequência (>300 Hz) não está de acordo com a teoria de onda quadrada (O'Dea et al, 1986 e Souza et al, 2003) mas este fato pode estar relacionado a efeitos acoplados e a cinética do eletrodo com o transporte de massas, os quais não são observados para condição estacionária de análise.

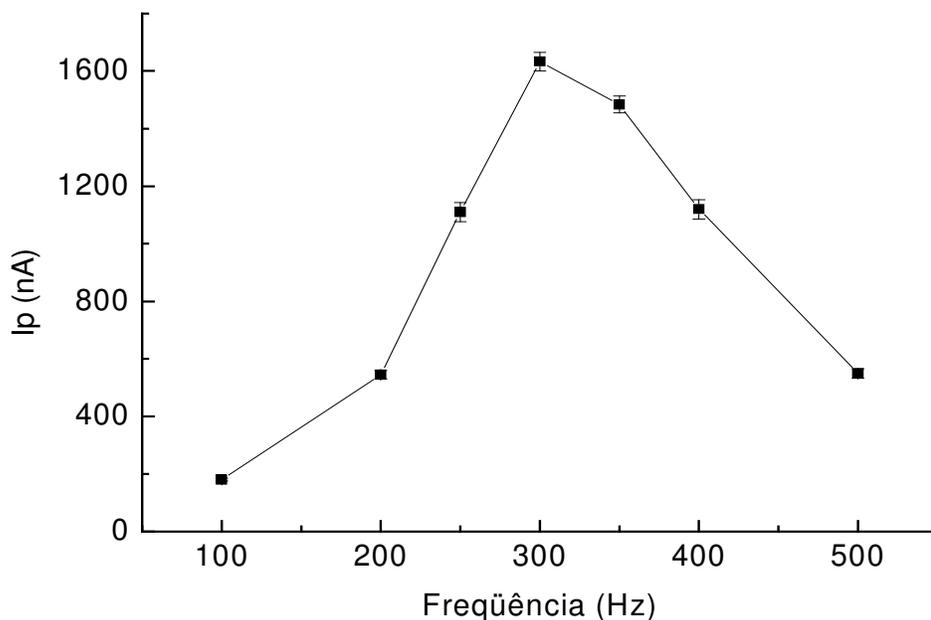


Figura 34- Influência da frequência de onda quadrada na corrente de pico utilizando solução de atrazina $500 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 2,0$, na presença de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a $50 \mu\text{L s}^{-1}$, empregando SIA-SWV.

4.4.4- Curva analítica, Limites de Detecção, Quantificação e Repetitividade

A curva analítica (Figura 35) foi obtida, em linha, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.13 da metodologia a partir de solução $500 \mu\text{g L}^{-1}$ preparada em solução contendo tampão BR 40 mmol L^{-1} , $\text{pH} 2,0$ em meio de NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 300 Hz e vazão de $50 \mu\text{L s}^{-1}$. A corrente de pico em função da concentração resultou na equação linear $I_p = (-3,20 \pm 0,03) (\text{nA L } \mu\text{g}^{-1}) C + (4 \pm 8) (\text{nA})$, $R^2 = 0,9996$. A faixa linear estudada compreendeu 25 a $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

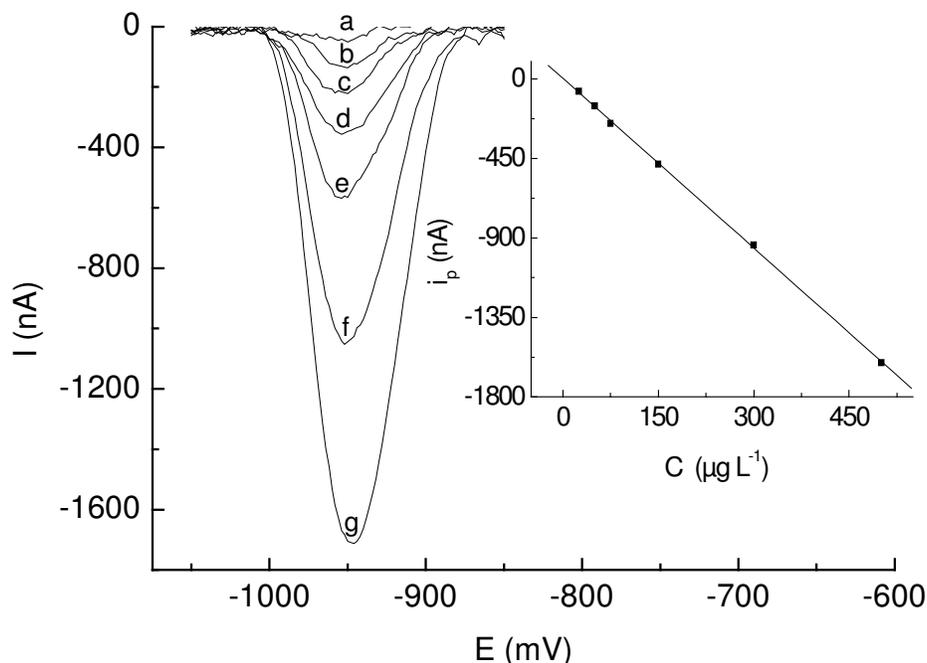


Figura 35- Curva analítica $I_p = (-3,20 \pm 0,03) (\text{nA L } \mu\text{g}^{-1}) C + (4 \pm 8) (\text{nA})$, $R^2 = 0,9996$ obtida para atrazina a 300Hz em solução contendo tampão BR 40 mmol L⁻¹, pH 2,0 em meio de NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹ e vazão de 50 µL s⁻¹. (a)- Branco, (b)- 25 µg L⁻¹, (c)- 50 µg L⁻¹, (d)- 75 µg L⁻¹, (e)- 150 µg L⁻¹, (f)- 300 µg L⁻¹ e (g)- 500 µg L⁻¹ de atrazina

O cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram feitos de acordo com Miller e Miller (1988), onde o LD é igual a $3\sigma_b/S$ e o LQ = $10\sigma_b/S$, sendo σ_b o desvio padrão da corrente de pico do branco e “S” o coeficiente angular da curva analítica. Foram feitas 15 medidas para o branco e o teste Q de Dixon foi aplicado para avaliar valor suspeito entre as medidas para 95% de confiança, de acordo com Rorabacher (1991). Os limites de detecção e quantificação alcançados utilizando as técnicas combinadas foram iguais a 4,5 e 15 µg L⁻¹, respectivamente.

A repetitividade foi avaliada a partir de 10 medidas obtidas para soluções de atrazina 50 µg L⁻¹ e 500 µg L⁻¹ preparadas em tampão BR 40 mmol L⁻¹ + NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹, nas condições otimizadas. O teste Q foi aplicado para valor suspeito e o Q calculado

foi menor que Q tabelado. Portanto, todas as medidas foram conservadas. A média $\pm \sigma$, para as 10 medidas encontradas para soluções $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ foram, respectivamente, iguais a $229 \pm 12 \text{ nA}$ e $1677 \pm 52 \text{ nA}$, correspondendo aos coeficientes de variação de 5,2 e 3,1%.

4.4.5- Estudo de recuperação da atrazina em amostras de águas empregando SIA-SWV

Quatro amostras de águas de rios foram analisadas e não foi encontrada quantidade detectável do herbicida de forma que foram feitas adições de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina. As determinações foram feitas de acordo com o método de adição de padrão proposto, descrito na seção 3.2.14, e os resultados são apresentados na Tabela 15. Os resultados obtidos por SIA-SWV apresentaram recuperações entre 96,2 e 99,3 % que estão concordantes com os obtidos por metodologia em modo estático empregando SWV. Estes resultados foram comparados utilizando teste t para avaliação da média de duas amostras (Miller e Miller, 1988) e não apresentaram evidências de diferenças significativas entre si.

Tabela 15 - Recuperação de 100 µg L⁻¹ de atrazina em amostras de águas de rios do Estado de São Paulo

Amostra	SIA-SWV			Modo estático (SWV)			t
	C(µg L ⁻¹) ± σ	n	R ²	C(µg L ⁻¹) ± σ	n	R ²	
1	97,0 ± 3,0	4	0,9993	100,3 ± 3,6	4	0,9998	0,57
2	96,7 ± 3,3	4	0,9992	101,0 ± 6,1	4	0,9993	0,40
3	96,2 ± 3,3	4	0,9993	97,0 ± 4,1	4	0,9990	0,12
4	99,3 ± 2,9	4	0,9994	95,2 ± 1,5	5	0,9999	0,51

t crítico para nível de confiança igual 95% e 4 graus de liberdade = 2,78 (Miller e Miller, 1988),

n = número de adições, R² = Coeficiente de correlação, σ = desvio padrão da medida.

Estudos realizados nas seções 4.1.5 e 4.1.6 descrevem a interferência de outros herbicidas e metabólitos da atrazina, bem como a estabilidade do analito em amostras de águas de rios. A aplicação do método proposto a essas amostras requer o uso de adição de padrão para minimizar os efeitos de matriz, conforme já verificado nos itens 4.1 e 4.2. O coeficiente angular obtido para a curva de adição foi menor que o encontrado para a curva analítica obtida em água desionizada e o potencial de pico mudou para valores mais negativos em águas de rios. Este comportamento pode ser explicado pela interação da atrazina com partículas coloidais de argila como descrito por Gilchrist (1993) que observou que a adsorção de atrazina nestas partículas é reversível, mas cineticamente lenta.

4.4.6- Estudo de extração e pré-concentração de atrazina utilizando SPE (C-18)

Uma vez que o limite de detecção obtido para atrazina no método proposto é superior ao recomendado para águas potáveis, se faz necessário empregar pré-concentração do analito para atender a determinação estabelecida pelo CONAMA.

O estudo de extração e pré-concentração foi conduzido utilizando água de abastecimento empregando cartucho de extração com C-18 como fase sólida.

Inicialmente foi determinado o volume de breakthrough que permite avaliar a saturação da fase sólida (200 mg de C-18) em relação ao analito.

Após condicionamento do cartucho de extração, descrito no item 3.2.15 da Parte Experimental, passou-se pelo cartucho de extração solução de atrazina $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tampão acetato de amônio/ácido acético $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ a uma vazão de 2 mL min^{-1} . Alíquotas foram coletadas e posteriormente tamponadas utilizando tampão BR na presença de nitrato de sódio de modo que a solução final contivesse atrazina em tampão BR 40 mmol L^{-1} e NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A determinação foi realizada empregando SIA-SWV,

a 300Hz. Os resultados (Figura 36) revelam que um pequeno sinal do analito apareceu somente após 540 mL de solução ter sido eluída através da coluna. Uma vez que a solução de atrazina utilizada continha $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, a massa do herbicida retida por grama de C-18 foi $2700 \mu\text{g}$.

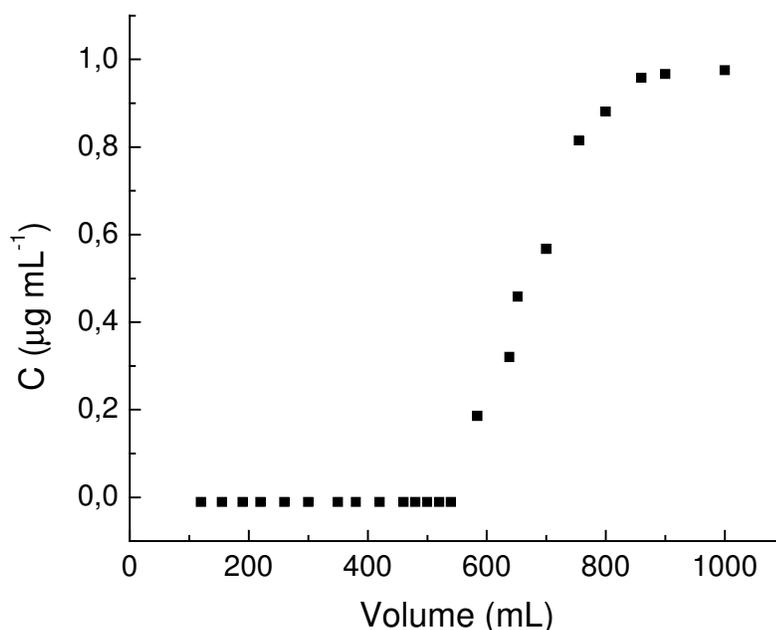


Figura 36- Determinação do volume de breakthrough de atrazina para cartucho SPE (C18) utilizando solução de atrazina $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de atrazina em tampão acetato de amônio/ácido acético $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Determinações realizadas por SIA-SWV.

Após determinação do volume breakthrough foi realizada a extração e concentração da atrazina em amostra de água. A amostra foi analisada e não foram encontradas quantidades detectáveis do analito, portanto foram adicionados $0,2 \text{ mL}$ de atrazina $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ preparada em água desionizada a 2000 mL da amostra de água, de forma que a concentração final da atrazina na amostra fosse $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida foi realizado procedimento de pré-concentração e extração, descritos na parte experimental (item 3.2.15). A determinação realizada por SIA-SWV mostrou percentual de recuperação

para atrazina igual a $(105,8 \pm 4,3)\%$. O fator de pré-concentração alcançado, utilizando o procedimento experimental descrito, foi de 100 vezes.

Empregando HPLC foi avaliada a interferência da desetilatrizona (DEA), desisopropilatrizona (DIA), 2-hidroxiatrizona (AT-OH) e propazina diante do processo de extração contendo além da atrazina os 4 possíveis interferentes. Os resultados são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16- Percentual de recuperação de possíveis interferentes para atrazina em processo de extração em fase sólida empregando cartucho (C-18) analisados por HPLC.

Interferentes	AT	DEA	DIA	AT-OH	PROPAZINA
% Recuperação	95 ± 4	82 ± 5	39 ± 3	-	94 ± 2

Observamos que a AT-OH não consistirá em interferente para atrazina no processo de extração. Uma vez que esse composto apresenta caráter polar não é retido pela fase C-18 (apolar), entretanto os outros interferentes, DIA, DEA e propazina interfeririam na análise se a determinação fosse realizada empregando voltametria, sendo possível apenas a quantificação de triazinas totais.

5- CONCLUSÕES

5.1- CONCLUSÃO ITEM 4.1

A voltametria de onda quadrada associada a eletrodo de gota pendente de mercúrio se mostrou adequada para determinação de atrazina em uma ampla faixa de concentrações a partir de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. A sensibilidade das medidas aumenta com a frequência de onda quadrada aplicada. A faixa linear de trabalho se desloca para valores baixos de concentração à proporção que a frequência aumenta, o contrário ocorrendo quando há diminuição da frequência. Esse fato flexibiliza o método para determinação de amostras contendo baixas (águas naturais) e altas (formulações comerciais) concentrações de atrazina.

O limite de detecção alcançado de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ está de acordo com os limites exigidos por órgãos de proteção ambiental (EPA – $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e CONAMA – $2 \mu\text{g L}^{-1}$). A aplicação do método para amostras de águas de rios e formulação comercial resultou em recuperações entre 92 e 116 %, indicando adequação do método para amostras reais, fato que pode ser verificado quando comparamos os resultados com aqueles obtidos por HPLC. As determinações não foram afetadas pela adição do ácido húmico, o que indica que a interação entre a atrazina e a matéria orgânica natural é lábil, sugerindo uma alta mobilidade desse composto no meio ambiente. Dois produtos de degradação, 2-hidroxi-atrazina e didesalquilatrazina não apresentaram eletroatividade sob as condições estudadas, portanto não consistem em interferentes para determinação da atrazina. Entretanto desetilatrazina e desisopropilatrazina foram eletroativas apresentando um acréscimo no sinal de 36 e 36,3%, respectivamente. Foram ainda estudados como interferentes o paraquat e diquat que em baixas frequências (10 Hz) consistem em interferentes para atrazina, entretanto quando há aumento da frequência para 400 Hz somente atrazina

mantém atividade eletroquímica sendo possível determiná-la na presença dos interferentes.

5.2- CONCLUSÃO ITEM 4.2

O uso do método proposto CF-SWV aumentou significativamente a frequência de amostragem em comparação com o método em modo estático discutido no item 4.1. Utilizando vazão de $0,47 \text{ mL min}^{-1}$ e frequência de 350 Hz, o tempo necessário para cada análise foi de 50 s, que implica em 72 determinações por hora e consumo de 391 μL de solução da amostra.

Os experimentos realizados utilizando CF-SWV são fortemente influenciados por efeitos de matriz, portanto as amostras têm que ser analisadas a partir de curvas analíticas obtidas na própria matriz, ou por adição de padrão. As maiores vantagens do método proposto sobre HPLC são o baixo consumo de reagente e curto tempo de análise. Empregando HPLC, há um consumo de 2,1 mL de acetonitrila por análise. Este método ainda requer cerca de 30 minutos para condicionamento da coluna, consumindo 15 mL de acetonitrila a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. O método proposto não requer condicionamento prévio ou uso de solvente orgânico. Por outro lado o HPLC é mais sensível alcançando limite de detecção de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e pode promover a separação dos possíveis interferentes.

5.3- CONCLUSÃO ITEM 4.3

O método proposto SIA-SWV foi satisfatório para determinação da concentração de atrazina livre em extratos de solo, permitindo a obtenção das isotermas de adsorção com curto tempo de análise e com baixo consumo de reagentes. Os parâmetros adsorção de Freundlich obtidos pelo método proposto não apresentaram evidências de diferenças

significativas em relação aos obtidos por HPLC, técnica amplamente utilizada para avaliar as propriedades de adsorção de herbicidas em amostras de solo. O método proposto pode ser explorado para investigar propriedades de adsorção de vários outros pesticidas uma vez que muitos deles são eletroativos, ou podem ser convertidos em formas eletroativas após derivatização.

5.4- CONCLUSÃO ITEM 4.4

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do método proposto para determinar atrazina em amostras de águas. Para melhorar a sensibilidade das medidas foram associados a análise por injeção seqüencial, a análise em fluxo monossegmentado e amostragem binária, que permitiram a diminuição da dispersão da amostra na solução transportadora e melhor homogeneização nos procedimentos utilizados. O método de adição de padrão permitiu alcançar uma frequência de amostragem igual a 37 determinações por hora e consome apenas 400 µL de amostra por análise.

A sensibilidade conseguida empregando SIA-SWV é melhor que a obtida por amperometria, técnica comumente utilizada em análise por injeção em fluxo, uma vez que na frequência otimizada (300Hz) a atrazina apresenta comportamento reversível onde a corrente de pico é dada pela soma, em módulo, das correntes catódica e anódica. Adicionalmente, o método é favorecido por se ter uma nova superfície eletródica, com a troca da gota de mercúrio a cada determinação o que resolve os efeitos de adsorção observados.

Uma vez que o limite de detecção requerido pelo CONAMA não foi alcançado, realizou-se pré-concentração utilizando cartucho contendo C-18 e sistema de pré-concentração que permite, de uma só vez, processar até 10 amostras, diminuindo o

tempo da análise. A atrazina foi concentrada a partir de uma solução $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (limite estabelecido pelo CONAMA) sendo o fator de pré-concentração alcançado foi igual a 100 e o percentual de recuperação empregando SIA-SWV de $105,8 \pm 4,3$, o que nos permite determinar atrazina em níveis mais baixos que aqueles estabelecidos pelo CONAMA.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abate, G. e Masini, J.C., *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 16, 5, 936, **2005**.
- Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C., *Talanta*, 58, 433, **2002**.
- Abate, G., Penteado, J.C., Cuzzi, J.D., Vitti, G.C., Lichtig, J., Masini, J.C., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6747, **2004**.
- Advisory Committee on Pesticides Annual Report, **1993**, Ministry of Agriculture, *Fisheries and Food and Health and Safety Exexutive*, HMSO, London, **1994**.
- ANVISA- <http://www.anvisa.gov.br>, acessado março de **2006**.
- Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., *Química Nova*, 22, 246, **1999**.
- Armstrong, D.E., Conrad, J.G., *Nonbiological degradation of pesticides*, in W.D. Guenzi (Ed.), *Pesticides in Soil and Water*, American Society of Agronomy, Madison, pp 123, **1974**.
- Ashton, F e Klingman, G., *Weed Science, Principles and Pratices*, John, Wiley, London, **1982**.
- Atkins, P.W. e Macedo, H., *Físico-Química*, volume 3, 3ª Ed, LTC, **1999**.
- Barbosa, L.C.A, *Os pesticidas o homem e o meio ambiente*, editora UFV, **2004**.
- Barker, G.C. and Jenkin, I.L., *Analyst*, 77, 685, **1952**.
- Barrow, M.G., *Química-Física*, 3ª Ed, Reverté S.A., **1976**.
- Bavcon, M.,Trebse, P., Zupancic-Kralj, L., *Chemosphere*, 50, 595, **2003**.
- Beard, J., *Science of the Total Environment*, 355, 1-3, 78, **2006**.
- Börjesson, E., Torstensson L., *Journal of Chromatography A*, 886, 207, **2000**.
- Borman, S., *Analitycal Chemistry*, 54, 698^A, **1982**.

- Bouwman H., Cooppan R.M., Reinecke A.J., Becker P.J., *Bulletin of the World Health Organization*, 68, 761, **1990**.
- Brach-Papa, C., Coulomb, B., Branger, C., Margailan, A., Theraulaz, F., Van Loot, P., Boudenne, J.L., *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 378, 6, 1652, **2004**.
- Brett, C.M.A., Lima, J.L.F.C., Garcia, M. B. Q., *Analyst*, 119, 1229, **1994**.
- Brice, D.W., Izquierdo, A., Decastro, M.D.L., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 351, 4-5, 433, **1995**.
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Herrero-Hernández, E., Sánchez-San Román, F.J., Flores, M.G.P., *Journal of Chromatography A*, 950, 157, **2002**.
- Cardoso, C.E., Farias, P.A.M., Martins, R.O.R., Aucelio, R.Q., *Analytical Letters*, 38, 8, 1259, **2005**.
- Castanho, G.M., Vaz, C.M.P., Machado, S.A.S., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 594, **2003**.
- Cavicchioli, A., Daniel, D., Gutz, I.G.R., *Electroanalysis*, 16, 391, **2004**.
- Cerda, V., Cerda, A., Cladera, A., Oms, M.T., Mas, F., Gomez, E., Bauza, F., Miro, M., Forteza, R., Estela, J.M., *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 20, 8, 407, **2001**.
- Chicharro, M., Zapardiel, A., Bermejo, E., Sánchez, A., González, R., *Electroanalysis*, 4, 16, **2004**.
- Colombo, S.M, *Isolamento, purificação e caracterização de substâncias húmicas isoladas de vermicomposto. Propriedades ácido-base e de complexação com íons Cu(II)*, Dissertação de Mestrado em Química- Instituto de Química – Universidade de São Paulo- Brasil, **2005**.
- CONAMA- <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em setembro de **2005**.

- Crespi, A.R., Forteza, R., Cerda, V., *Laboratory Robotics and Automation*, 7, 5, 245, **1995**.
- Dean, J.R, Wade, G., Barnabas, I.J., *Journal of Chromatography A*, 733, 295, **1996**.
- Diab, N., AbuZuhri, A., Schuhmann, W., *Bioelectrochemistry*, 61, 1-2, 57, **2003**.
- Diaz, T.G., Guiberteau, A., Soto, M.D.L., Ortiz, J.M., *Food Chemistry*, 96, 1, 156, **2006**.
- Doong, R.A., Liao, P.L., *Journal of Chromatography A*, 918, 177, **2001**.
- Ebato, M., Yonebayashi, K., Kosaki, T., *Soil Science and Plant Nutrition*, 47, 2, 221, **2001**.
- Economou, A. e Voulgaropoulos, A., *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry*, 25, 6, 133, **2003**.
- Economou, A., *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 5, 416, **2005**.
- EMBRAPA- <http://www.embrapa.gov.br/>, acessado em setembro de **2005**.
- EPA- <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>, acessado em setembro de **2005**.
- Falone, Z. S. e Vieira, E.M., *Química Nova*, 27, 6, 849, **2004**.
- Farghaly, O.A., Taher, M.A., Naggar, A.H., El-Sayed, A.Y., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 38, 1, 14, **2005**.
- Felix, F.S., Lichtig, J., dos Santos, L.B.O., Masini, J.C., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 4, 801, **2005**.
- Fingler, S., Stipicevic, S., Drevenkar, V., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84, 83, **2004**.
- Galhardo, C.X., Masini, J.C., *Analytica Chimica Acta*, 417, 2, 191, **2000**.
- Garabrant D.H., Held J., Langholz B., Peters J.M., Mack T.M., *Journal of the National Cancer Institute*, 84, 764, **1992**.

- Gawlik, B.M., Kettrup, A., Muntau, H., *The Science of the Total Environment*, 229, 109, **1999**.
- Gawlik, B.M., Lamberty, A., Pauwels, J., Blum, W.E.H., Mentler, A., Bussian, B., Eklo, O., Fox, K., Kordel, W., Henecke, D., Maurer, T., Perrin-Ganier, C., Pfungmacher, J., Romero-Taboada, E., Szabo, G., Muntau, H., *Science of the Total Environment*, 312, 23, **2003**.
- Ghoneim, M.M., El-Baradie, K.Y., Tawfik, A., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 33, 4, 673, **2003**.
- Gilchrist, G.F.R., Gamble, D.S., Kodama, H., Khan, S.U., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 1748, **1993**.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 3, 755, **1974**.
- Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G., *Environment International*, 26, 483, **2001**.
- Gübeli, T., Ruzicka, J., Christian, G.D., *Analytical Chemistry*, 63, 2407, **1991**.
- Guzman, M., Pollema, C., Ruzicka, J., Christian, G.D., *Talanta*, 40, 1, 81, **1993**.
- Hatrík, S. and Tekel, J., *Journal of Chromatography A*, 733, 217, **1996**.
- Heiger, D. N., High Performance Capillary Electrophoresis, Hewlett Packard Company, Publication Number 12-5091-6199E, **1997**.
- Heitzmann, M., Basaez, L., Brovelli, F., Bucher, C., Limosin, D., Pereira, E., Rivas, B.L., Royal, G., Saint-Aman, E., Moutet, J.C., *Electroanalysis*, 17, 1970, **2005**.
- Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H., Schuger, M.J., *Applied Clay Science*, 18, 211, **2001**.
- Higuera, M.J., Ruiz Montoya, M.R., Marín Gaovín, R., Rodríguez Mellado, J.M., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 474, 174, **1999**.

- Higuera, M.J., Ruiz Montoya, M.R., Marín Gaovín, R., Rodriguez Mellado, J.M., *Bulletin of Electrochemistry*, 19, 11, 513, **2003**.
- IBGE- <http://www.Ibge.gov.br>, acessado em setembro de **2005**.
- Ignjatovic, M.T., Markovic, D.A., Veselinovic, D.S., Besic, B.R., *Electroanalysis*, 5, 529, **1993**.
- Ivaska, A., Kubiak, W.W., *Talanta*, 44, 4, 713, **1997**.
- Ivaska, A., Ruzicka, J., *Analyst*, 118, 885, **1993**.
- Jager, A. V. e Tavares, M. F. M., *Química Nova*, 24, 3, 363, **2001**.
- Janeiro, P., Brett, A.M.O., *Electroanalysis*, 17, 9, 733, **2005**.
- Javaroni, R.C.A., Landgraf, M. D., Rezende, M.O.O., *Química Nova*, 22, 1, 58, **1999**.
- Khrolenko, M., Dzygiel, P., Wieczorek, P., *Journal of Chromatography A*, 975, 219, **2002**.
- Klug, M., Sanches, M.N.M., Laranjeira, M. C. M. and Fávere, V. T., *Química Nova*, 21, 4, **1998**.
- Konda, L.N., Czinkota, I., Füleky, G., Morovján, G., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 7326, **2002**.
- Kovacic, N., Zupancic-Kralj, L., *Analytical Letters*, 39, 1, 207, **2006**.
- Kubiak, W.W., Latonen, R.M., Ivaska A., *Talanta*, 53, 6, 1211, **2001**.
- Lanças, F.M., *Métodos Cromatográficos de Análise – Extração em Fase Sólida (SPE)*, 1ª Ed, Rima, **2004**.
- Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C., Pinto, I.V.O.S., *Food Chemistry*, 81, 1, 141, **2003**.
- Lechón, Y., García-Valcárcel, A.I., Matienzo, T., Sánchez-Brunet, C., Tadeo, J.L., *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 28, 19-20, 1835, **1997**.

- Leyden, D. E., Collins, W. T., *Silylated Surfaces*, Gordon Breach Science: New York, **1980**.
- Lima, M.J.R., Fernandes, S.M.V., Rangel, A.O.S.S., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 23, 6887, **2004**.
- Locatelli, C., *Electroanalysis*, 16, 18, 1478, **2004**.
- Martin-Neto, L., Traghetta, D.G., Vaz, C.M.P., Crestana, S., Sposito, G., *Journal of Environmental Quality*, 30, 520, **2001**.
- Masini, J.C., Baxter, P.J., Detwiler, K.R., Christian, G.D., *Analyst*, 120, 1583, **1995**.
- Massaroppi, M.R.C., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 1, 113, **2003**.
- Melo, V.F., Singh, B., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., *Soil Science Society of America Journal*, 65, 1324, **2001**.
- Milani, M. G., *A contaminação por Al, As, Cr, Cu, Pb, Cd, e Zn na bacia do Taiapuêba Açú: estudo da biomagnificação dos elementos*, Tese de Doutorado, Faculdade de Saúde Pública- Universidade de São Paulo-Brasil, 2004.
- Miller, J.C., Miller, J.N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 2^a Ed., Ellis Horwood, Chichester, **1988**.
- Mirceski, V., Skrzypek, S., Ciesielski, W., Sokolowski, A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 1, 97, **2005**.
- Miro, M., Estela, J.M., Cerda, V., *Talanta*, 62, 1, 1, **2004 (a)**.
- Miro, M., Estela, J.M., Cerda, V., *Talanta*, 63, 2, 201, **2004 (b)**.
- Molina, A., Serna, C., Martinez-Ortiz, F., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 486, 1, 9, **2000**.

- Moore, W., Rabockai, J., Ferroni, M.C., Chun, H.L., *Físico-Química*, volume 2, 4ª Ed, Edgard Blucher, **1968**.
- Moorman, T.B., Jayachandran, K., Reungsang, A., *Soil Science*, 166, 921, **2001**.
- Moreau-Kervevan, C., Mouvet, C., *Journal of Environmental Quality*, 27, 46, **1998**.
- Nascimento, P.C., Bohrer, D., de Carvalho, L.M.; Trevisan, J., Pilau, E.J., Vendrame, Z.B., Dessuy, M.B., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 577, **2003**.
- Navarro, S., Vela, N., Garcia, C., Navarro, G., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7359, **2004**.
- Nawab, A., Aleem A., Malik, A., *Bioresource Technology*, 88 41, **2003**.
- Nielsen, S.C. e Hansen, E.H., *Analytica Chimica Acta*, 422, 47, **2000**.
- O’Dea, J.J., Osteryoung, J., Osteryoung, R.A., *Analytical Chemistry*, 53, 695, **1981**.
- O’Dea, J.J., Osteryoung, J., Osteryoung, R.A., Square wave voltammetry, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 14, Marcel Dekker, New York, **1986**.
- OECD guide line for the testing of chemicals, Adopted : 21 de Janeiro **2000**.
- Osteryoung, J. and Osteryoung, R.A., *Analytical Chemistry*, 57, 101A, **1985**.
- Ozkan, S.A., Uslu, B., Aboul-Enein, H.Y., *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 33, 3, 155, **2003**.
- Ozoemena, K.I., Nyokong, T., *Talanta*, 67, 1, 162, **2005**.
- Papadakis, E.N., Papadopoulou-Mourkidou, E., *Journal of Chromatography A*, 962, 9, **2002**.
- Pedrotti, J.J., Gutz, I.G.R., *Talanta*, 60, 695, **2003**.
- Pérez-Olmos, R., Soto, J.C., Zárate, N., Araújo, A.N., Montenegro, M.C.B.S.M., *Analytica Chimica Acta*, 554, 1, **2005**.

- Perisic-Janjic, N.U., Jovanovic, B.Z., Janjic, N.J., Rajkovic, O.S., Antonovic, D.G., *Journal of Planar Chromatography-Modern TLC*, 16, 6, 425, **2003**.
- Planeta orgânico- <http://www.planetaorganico.com.br/>, acessado janeiro de **2006**.
- Pospisil, L., Trskova, R., Fuoco, R., Colombini, M.P., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395, 189, **1995**.
- Reis, B.F., Giné, M.F., Zagatto, E.A.G., Lima, J.L.F.C., Lapa, R., *Analytica Chimica Acta*, 293, 129, **1994**.
- Rocha, J.C., Rosa, A.H., Cardoso, A.A., *Introdução à química ambiental*, ed Bookman, **2004**.
- Rorabacher, D. B., *Analytical Chemistry*, 63, 139, **1991**.
- Ruzicka, J., *Analytica Chimica Acta*, 261, 3, **1992**.
- Ruzicka, J., Marshall, G. D., *Analytica Chimica Acta*, 237, 329, **1990**.
- Ruzicka, J., *The Analyst*, 119, 1925, **1994**.
- Sabik, H., Cooper, S., LaFrance, P., Fournier, J., *Talanta*, 42, 5, 717, **1995**.
- Sassman, S.A., Lee, L.S., Bischoff, M., Turco, R.F., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 747, **2004**.
- Schindler, P.W., Stumm, W., *Aquatic surface chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- Segundo, M.A. e Rangel, A.O.S.S., *Analytica Chimica Acta*, 427, 279, **2001**.
- Silva, C.L., Masini, J.C., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367, 3, 284, **2000**.
- Silva, F.V., Souza, G.B., Ferraz, L.F.M., Nogueira, A.R.A., *Food Chemistry*, 67, 317, **1999**.
- Silva, M.S.P., Galhardo, C.X., Masini, J.C., *Talanta*, 60, 45, **2003**.
- Silva, M.S.P., Masini, J.C., *Analytica Chimica Acta*, 466, 2, 345, **2002**.

- Sljukic, B., Wildgoose, G.G., Crossley, A., Jones, J.H., Jiang, L., Jones, T.G.J., Compton, R.G., *Journal of Materials Chemistry*, 16, 10, 970, **2006**.
- Sodré, F.F., Lenzi, E., da Costa, A.C.S., *Química Nova*, 24, 3, 324, **2001**.
- Souza, D., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., *Química Nova*, 26, 81, **2003**.
- Souza, D., Toledo, R.A., Mazo, L.H., Machado, S.A.S., *Electroanalysis*, 17, 22, 2090, **2005 (a)**.
- Souza, D.; Codognoto, L.; Machado, S.A.S.; Avaca, L.A.; *Analytical Letters*, 38, 331, **2005 (b)**.
- Stefan, R.I., Van Staden, J.F., Aboul-Enein, H.Y., *Instrumentation Science & Technology*, 30, 3, **2002**.
- Stefan, R.I., Van Staden, J.K.F., Aboul-Enein, H.Y., *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 3, 6, 445, **2000**.
- Stefan, R.L., Van Staden, J.F., Aboul-Enein, H.Y., *Journal of Immunoassay & Immunochemistry*, 25, 2, 183, **2004**.
- Stipicevic, S., Fingler, S., Zupancic-Kralj, L., Drevenkar, V., *Journal of Separation Science*, 26, 237, **2003**.
- Tavares, M. F. M., *Química Nova*, 20, 493, **1997**.
- Teixeira, V.G., Coutinho, F. M. B., Gomes, A.S., *Química Nova*, 24, 6, 808, **2001**.
- Toledo, R.A., Santos, M.C., Honorio, K.M., Silva, A.B.F., Cavalheiro, E.T.G., Mazo, L.H., *Analytical Letters*, 39, 3, 507, **2006**.
- Toscano, I. A. S., *Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoenensaio (ELISA)*, *Tese de Doutorado* - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, **1999**.

- Turiel, E., Martin-Esteban, A., Fernandez, P., Perez-Conde, C., Camara, C., *Analytical Chemistry*, 73, 5133, **2001**.
- Turiel, E., Perez-Conde, C., Martin-Esteban, A., *The Analyst*, 128, 137, **2003**.
- Ueta, J., Pereira, N.L., Shuhama, I.K., Cerdeira, A.L., *Biodegradação de herbicida e biorremediação- Microorganismos degradadores do herbicida atrazina*, extraído do site <http://plantiodireto.com.br>, dezembro **2004**.
- UNEP- <http://www.unep.org/>, acessado em setembro de **2005**.
- Uslu, B., Ozkan, S.A., Senturk, Z., *Analytica Chimica Acta*, 555, 2, 341, **2006**.
- Van Staden, J.F., Tlowana, S.I., *Talanta*, 58, 1115, **2002**.
- Vanýsek, P., *Modern Techniques in Eletroanalysis*, Vol.139, John Wiley & Sons, Inc., **1996**.
- Vaz, C.M.P., Crestana, S., Machado, S.A.S., Mazo, L.H.; Avaca, L.A., *Electroanalysis*, 9, 12, 956, **1997**.
- Vaz, C.M.P., Crestana, S., Machado, S.A.S., Mazo, L.H., Avaca, L.A., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 62, 65, **1996**.
- Vieira, J.A., Raimundo, I.M., Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., Lima, J.L.F.C., *Analytica Chimica Acta*, 366, 1-3, 257, **1998**.
- Vryzas, Z., Papadopoulou-Mourkidou, E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5026, **2002**.
- Walker, A.; *Pesticide Science*, 3, 139, **1972**.
- Wang, J., *Analytical electrochemistry*, 2ª Ed, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- Wang, J.H. e Hansen, E.H., *Analytica Chimica Acta*, 456, 283, **2002**.
- Wang, Z., Gamble, D.S., Langford, C.H., *Analytica Chimica Acta*, 244, 135, **1991**.
- Weber, J. B., Peter, C. J., *Weed Science*, 30, 14, **1982**.

- WHO- <http://www.who.int/ctd/html/whopesspecs.html>, acessado em setembro de **2005**.
- Wolff, M.S., Dubin N., Toniolo P.G., *Journal of the National Cancer Institute*, 85, 8, 648, **1993**.

CURRICULUM VITAE

Nome Luciana Bagdeve de Oliveira dos Santos

Nascimento Salvador a 10 de dezembro de 1972

OCUPAÇÃO: Iniciando desenvolvimento de pesquisa referente a projeto de pós-doutoramento (Título: Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de organoclorados e organofosforados empregando técnicas eletroquímicas e cromatográficas de análise) financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa dos Estado de São Paulo (FAPESP)

EDUCAÇÃO

Segundo Grau

Centro Federal de Educação tecnológica da Bahia-CEFET-Ba, conclusão 1993;

Graduação

Universidade Federal da Bahia - UFBA

Curso: Bacharelado em Química, conclusão: Dezembro de 2000

Iniciação Científica

Universidade Federal da Bahia - UFBA

Projeto 1: O uso de reagentes orgânicos em análises inorgânicas.

Orientador: Prof^o Dr. Antônio Celso Spinola Costa

Projeto 2: Estudo das condições de determinação de uma série de íons metálicos em diferentes matrizes empregando espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria das Graças Andrade Korn

Pós-graduação

Universidade de São Paulo- USP

Monitorias como estagiária do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Disciplinas:

- Química analítica qualitativa III, sob a supervisão do prof^o Lucio Angnes, 1^o semestre de 2002;
- Química do meio ambiente, sob a supervisão do prof^o Jorge Cesar Masini 2^o semestre de 2002;
- Química analítica qualitativa III, sob a supervisão do prof^o Lucio Angnes, 1^o semestre de 2004;
- Química analítica quantitativa VI, sob a supervisão do prof^o Jorge Cesar Masini, 2^o semestre de 2004.

PUBLICAÇÕES

- Emerson Andrade Sales, Ronaldo Costa Santos, Sérgio Botello de Oliveira e Luciana Bagdeve de O. dos Santos, *Catalisadores bimetálicos na hidrogenação seletiva de acetileno*, Anais da Associação Brasileira de Química, 46, 2, 65, **1997**.
- Luciana Bagdeve de O. dos Santos, Gilberto Abate and Jorge C. Masini, Determination of atrazine using square wave voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE), *Talanta*, 62, 667, **2004**.
- Luciana Bagdeve de O. dos Santos, Marcelo S. P. Silva and Jorge C. Masini, Developing a sequential injection-square wave voltammetry (SI-SWV) method for determination of atrazine using a hanging mercury drop electrode, *Analytica Chimica Acta* 528, 21, **2005**.
- Luciana Bagdeve de O. dos Santos, Gilberto Abate and Jorge C. Masini, Application of sequential injection-square wave voltammetry (SI-SWV) to study the adsorption of atrazine onto a tropical soil sample, *Talanta*, 68, 165, **2005**.

- Fabiana S. Felix, Jaim Lichtig, Luciana B.O. dos Santos and Jorge C. Masini, Determination of Cd, Pb and Ni by Square Wave Stripping Voltammetry in Particulate Matter Collected in Workplace Atmosphere of some Brazilian Industrial Foundries, *Journal of the Brazilian Chemical Society.*, 16, 4, 801, **2005**.
- Luciana Bagdeve de O. dos Santos, Gilberto Abate and Jorge C. Masini, Developing a Continuous Flow-Square Wave Voltammetry Method for Determination of Atrazine in Soil Solutions Using the Hanging Mercury Drop Electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 17, 1, 36, **2006**.
- Gilberto Abate, Luciana Bagdeve de O. dos Santos, Sandro de Miranda Colombo and Jorge C. Masini, Removal of Fulvic Acid from Aqueous Media by Sorption onto Modified Vermiculite, *Applied Clay Science*, 32, 261, **2006**.
- Gilberto Abate, Luciana Bagdeve de O. dos Santos, Sandro de Miranda Colombo and Jorge C. Masini, Sequential Injection Analysis as a Tool for On-Line Monitoring the Sorption of Fulvic Acid onto Modified Vermiculite, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 3, 491, **2006**.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- dos SANTOS, L. B. O. ; KORN, M. G. A. ; JAEGER, H. V. ; GOMES, L. S. ; COSTA, A. C. S., **Utilização dos derivados da 8 - (Hidroxiquinolina) como reagentes espectrofotométricos.**
Apresentado no XVII Seminário Estudantil de pesquisa e XXII (1998) Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (1999).
- dos SANTOS, L. B. O. ; KORN, M. G. A. ; COSTA, A. C. S. ; MOREIRA, B. C. T., **Avaliação do sistema dowex 1-x8/calmagita para separação de vanádio (IV) usando ultra-som.**
Apresentado no XVIII Seminário Estudantil de pesquisa e 10º ENQA (1999).

- MOREIRA, B. C. T. ; dos SANTOS, L. B. O. ; COSTA, A. C. S. ; AMORIM, A. M. M. ; KORN, M. G. A., **Determinação de Cu²⁺, Ni²⁺, Ti⁴⁺ e V⁵⁺ em salmouras e águas naturais utilizando os sistemas dowex 1-x8/calmagita e dowex 1-x8/ calcon.**
Apresentado na XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2000).

- dos SANTOS, L. B. O. ; MASINI, J. C., **Separação e determinação de atrazina empregando polímeros de impressão molecular (MIP'S).**
Apresentado no Simpósio de Química e Meio Ambiente (2002).

- dos SANTOS, L. B. O. ; MASINI, J. C., **Determinação de Atrazina Empregando Voltametria de Onda Quadrada com Eletrodo de Mercúrio (HMDE).**
Apresentado no 12º ENQA (2003).

- dos SANTOS, L. B. O. ; MASINI, J. C., **Aplicação da Técnica de voltametria de Onda Quadrada (SWV) com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio em Condições de Fluxo Contínuo para Estudos de Adsorção de Atrazina em Solo.**
Apresentado no 12º ENQA (2003).

- dos SANTOS, L. B. O. ; ABATE, G. ; MASINI, J. C., **Comparação das Metodologias de Onda Quadrada e HPLC para Determinação de Atrazina em Águas Naturais.**
Apresentado no XXVI Congresso Latino-americano de Química e 27ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2004).

- ABATE, G. ; dos SANTOS, L. B. O. ; MASINI, J. C., **Estudo de Adsorção de Atrazina e Seus Principais Metabólitos com Argilominerais Modificados.**
Apresentado no XXVI Congresso Latino-americano de Química e 27ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2004).

- dos SANTOS, L. B. O. ; SILVA, M. S. P. ; MASINI, J. C., **Determinação de atrazina empregando voltametria de onda quadrada (SWV) automatizada em sistema de análise por injeção seqüencial (SIA).**
Apresentação oral no XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XIV SIBEE (2004).

- dos SANTOS, L. B. O. ; FELIX, F. S. ; BRUNS, R. E. ; MASINI, J. C., **Aplicações da**

análise multivariada para as determinações de atrazina, cádmio e chumbo empregando voltametria de onda quadrada (SWV).

Apresentado no XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XIV SIBEE (2004).

- **ABATE, G. ; dos SANTOS, L. B. O. ; MASINI, J. C. , Sorção dos herbicidas atrazina e propazina e dos principais metabólitos da atrazina em vermiculita modificada organicamente.**

Apresentado na 28ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química (2005).

- **dos SANTOS, L. B. O. ; ABATE, G. ; COLOMBO, S. M. ; MASINI, J. C., Sorção de ácido fúlvico por vermiculita modificada.**

Apresentado na 28ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química (2005).

- **dos SANTOS, L. B. O. ; ABATE, G. ; MASINI, J. C., Estudo de adsorção para atrazina em solo empregando voltametria de onda quadrada (SWV) automatizada em sistema de análise por injeção seqüencial (SIA).**

Apresentado no 13º Encontro Nacional de Química Analítica (2005).

- **dos SANTOS, L. B. O. ; ABATE, G. ; MASINI, J. C., Uso de fluxo contínuo para determinação de atrazina em extrato de solo empregando voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE).**

Apresentado no 13º Encontro Nacional de Química Analítica (2005).

- **SILVA, L. C. C. ; ABATE, G. ; MARTINS, T. S. ; dos SANTOS, L. B. O. ; ANDREA, N. ; FANTINI, M. C. A. ; MASINI, J. C. ; MATOS, J. R., Sílica mesoporosa FDU-1 incorporada com Ácido Húmico sintetizada em forno de microondas aplicada para adsorção de íons Cd^{2+} .**

Apresentado na 28ª Reunião Anual da SBQ (2005).

- **URESHINO, P. C. ; dos SANTOS, L. B. O. ; MASINI, J. C., Voltametria de onda quadrada para determinação de paraquat em sistema de análise por injeção seqüencial.**

Apresentado no XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (2005).

ANEXOS